

Our Ref.:  
K0Y-12

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
H. Kashiwagi, et al :  
  
Serial No.: : 600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
Filed: Concurrently herewith :  
  
For: PHOTOTHERMOGRAPHIC IMAGING :  
MATERIAL AND METHOD FOR FORMING :  
IMAGE :  
- - - - -x


December 2, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent Application No. 2000-356615 filed December 9, 2002 and 2003-005526 filed January 14, 2003.

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月 9日  
Date of Application:

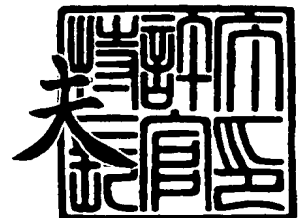
出願番号 特願2002-356615  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-356615]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2003年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2527816

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498  
G03C 1/498 502  
G03C 1/035

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 柏木 寛司

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料はシアン発色性ロイコ染料を含有し、かつ該感光性ハロゲン化銀粒子の平均沃素含有量が 2.0 モル%以上 6.0 モル%以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 2】 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料はシアン発色性ロイコ染料を含有し、かつ該非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子中の脂肪族カルボン酸銀塩の 70 モル%以上がベヘン酸銀塩であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 3】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子中の脂肪族カルボン酸銀塩が、70 モル%以上のベヘン酸銀塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 4】 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料はシアン発色性ロイコ染料を含有し、かつ少なくともビニルスルホン基、イソシアネート基及びカルボジイミド基から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 5】 少なくともビニルスルホン基、イソシアネート基及びカルボジイミド基から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 6】 熱現像処理後に得られた画像の光学濃度 0.5、1.0、1

． 5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間の横軸を  $u^*$ 、縦軸を  $v^*$  とする二次元座標に、上記各光学濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 (重決定)  $R^2$  が 0.998 以上 1.000 以下であり、かつ当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $v^*$  値が -5 以上 5 以下であり、かつ傾き ( $v^*/u^*$ ) が 0.7 以上 2.5 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する際、露光を走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機により行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を形成する際、有機溶剤を 40～4500 ppm 含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、低カブリ、高感度かつ最高濃度が高く、色調が良好でしかも迅速熱現像適性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、環境保全や省スペース化の観点からも処理廃液の低減が強く望まれている。その為、レーザ・イメージャーやレーザ・イメージセッターのような効率的な露光が可能で、かつ高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされてきている。

##### 【0003】

上記光熱写真材料に係る技術として、例えば、支持体上に有機銀塩、感光性ハ

ロゲン化銀及び還元剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料（以下、熱現像感光材料、あるいは単に感光材料ともいう）（例えば、特許文献1、2、非特許文献1参照。）が知られている。この銀塩光熱写真ドライイメージング材料では、溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる利点を有している。

#### 【0004】

通常、医用感光材料の画像診断においては、現像により形成される銀色調が、画質の良否を決定する重要な因子である。銀塩光熱写真ドライイメージング材料中には、銀イオン還元剤、銀イオンと錯体を形成する化合物、及びハロゲン化銀粒子表面に生成するカブリの元となる微小な銀核を漂白する化合物などが含有されており、現像銀形状の制御及び熱現像後のその画像維持は容易ではない。即ち、感光材料を熱現像した直後の銀色調ばかりでなく、熱現像前の長期保存時や熱現像後の画像保存時の色調変化も軽減しなければならない。例えば銀塩光熱写真ドライイメージング材料中に含有される還元力を有する成分を軽減する方法が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。しかし、画像保存時の色調は改良されるが、熱現像直後の色調は改良されない。従来、現像銀形状のコントロールによりこれらの改良が試みられている。例えば、ハロゲン化銀粒子や脂肪酸銀塩結晶の粒径を小さくし、熱現像時の「勢力範囲」を特定の範囲に制御して、高湿度雰囲気下での「色調」変化を軽減する方法が開示されている（例えば、特許文献4参照。）。また、脂肪酸銀塩結晶構造の工夫により熱現像性を活性化することによる改良方法が提案されている（例えば、特許文献5、6参照。）が、いずれの方法も安定な銀色調を実現する上では不十分なレベルであるといわざるを得ない。また、熱現像時の酸化還元反応により、黄色の化合物をイメージワイズに生成するロイコ化合物を、特定の銀イオン還元剤との組み合わせで用いる方法が開示されている（例えば、特許文献7参照。）。しかしながら、特許文献7に記載の技術は、前述の現像銀形状を制御する技術に比較し、色調の改良度に関しては優れているが、生成した色素が不安定で、更に、ハロゲン化銀に悪影響を及ぼすためか、長期保存時や画像保存時のカブリ及び色調変化が劣化することが多い。

## 【0 0 0 5】

また、貴重な資源である銀を有効利用する観点から、同一銀付の感光材料において最高濃度を高める努力を続けなければならない。このための基本的な技術思想は、同一銀量において、ひとつひとつの現像銀を小さくすることであり、感光性ハロゲン化銀粒子の粒径を小さくすることに他ならない、即ち所謂化学増感技術の併用が必須となる。しかし、ひとつひとつの現像銀が小さくなると光学散乱や吸収の程度が変化し、銀色調が変化する。更に T e 増感剤や金増感剤などで化学増感を施すとカブリが増大する。つまり、最高濃度を高めること、増感、低カブリ、そして色調を両立させる新たな技術が必要であった。

## 【0 0 0 6】

## 【特許文献 1】

米国特許第 3, 1 5 2, 9 0 4 号明細書 (特許請求の範囲)

## 【0 0 0 7】

## 【特許文献 2】

米国特許第 3, 4 8 7, 0 7 5 号明細書 (特許請求の範囲)

## 【0 0 0 8】

## 【非特許文献 1】

D. H. クロスタベール (K l o s t e r b o e r) ;

「ドライシルバー写真材料 (D r y S i l v e r P h o t o g r a p h i c M a t e r i a l s)」 (H a n d b o o k o f I m a g i n g M a t e r i a l s, M a r c e l D e k k e r, I n c. ) (第 4 8 頁、1 9 9 1)

## 【0 0 0 9】

## 【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 3 2 8 4 4 2 号公報 (特許請求の範囲、実施例 1)

## 【0 0 1 0】

## 【特許文献 4】

特開平 1 0 - 2 8 2 6 0 1 号公報 (特許請求の範囲、実施例 1)

## 【0 0 1 1】

**【特許文献5】**

特開 2002-23303 号公報 (特許請求の範囲、  
実施例 1～5)

**【0012】****【特許文献6】**

特開 2002-49119 号公報 (特許請求の範囲、実施例 3)

**【0013】****【特許文献7】**

特開 2002-169249 号公報 (特許請求の範囲、実施例 1)

**【0014】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したときのカブリ濃度の上昇が抑制され、しかも画像色調に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することにある。

**【0015】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

**【0016】**

1. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料はシアン発色性ロイコ染料を含有し、かつ該感光性ハロゲン化銀粒子の平均沃素含有量が 2.0 モル%以上 6.0 モル%以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

**【0017】**

2. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料はシアン



発色性ロイコ染料を含有し、かつ該非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子中の脂肪族カルボン酸銀塩の70モル%以上がベヘン酸銀塩であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0018】

3. 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子中の脂肪族カルボン酸銀塩が、70モル%以上のベヘン酸銀塩であることを特徴とする前記1に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0019】

4. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料はシアン発色性ロイコ染料を含有し、かつ少なくともビニルスルホン基、イソシアネート基及びカルボジイミド基から選ばれる少なくとも1種の架橋剤を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0020】

5. 少なくともビニルスルホン基、イソシアネート基及びカルボジイミド基から選ばれる少なくとも1種の架橋剤を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0021】

6. 熱現像処理後に得られた画像の光学濃度0.5、1.0、1.5および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間の横軸を  $u^*$ 、縦軸を  $v^*$  とする二次元座標に、上記各光学濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数(重決定)  $R^2$  が0.998以上1.000以下であり、かつ当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $v^*$  値が-5以上5以下であり、かつ傾き ( $v^*/u^*$ ) が0.7以上2.5以下であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0022】

7. 前記1～6のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する際、露光を走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機

により行うことを特徴とする画像記録方法。

#### 【0023】

8. 前記1～6のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を形成する際、有機溶剤を40～4500ppm含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

#### 【0024】

本発明を更に詳しく説明する。本発明のロイコ染料は画像色調調整剤として働き、好ましくは約80～200℃の温度で約0.5～30秒間加熱した時に酸化されて着色形態になるいずれの無色または僅かに着色した化合物でよく、銀イオンにより酸化して色素を形成するいずれのロイコ染料を本発明で用いることもできる。pH感受性を有しかつ着色状態に酸化できる化合物は有用である。代表的なロイコ染料は例えば、ビフェノールロイコ染料、フェノールロイコ染料、インドアリニリンロイコ染料、アクリル化アジンロイコ染料、フェノキサジンロイコ染料、フェノジアジンロイコ染料およびフェノチアジンロイコ染料等が挙げられる。また、有用なものは、米国特許第3,445,234号、同第3,846,136号、同第3,994,732号、同第4,021,249号、同第4,021,250号、同第4,022,617号、同第4,123,282号、同第4,368,247号、同第4,461,681号及び特開昭50-36110号、同59-206831号、特開平5-204087号、同11-231460号、特開2002-169249号、同2002-236334号等に開示されているロイコ染料である。所定の色調に調整するために種々の色のロイコ染料を単独使用又は複数の種類の併用をすることが好ましい。特に、本発明に用いられる染料はシアンに発色するロイコ染料であり、同じシアンに発色するならば、構造が異なるロイコ染料でも併用することができる。

#### 【0025】

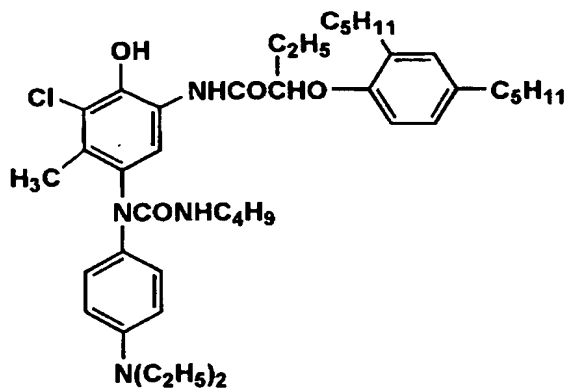
発色濃度は現像銀自身による色調との関係で適切に調整することが好ましい。本発明では、0.01～0.05の反射光学濃度または0.005～0.03の透過光学濃度を有するように発色させ、後述する好ましい色調範囲の画像になるように色調を調整することが好ましい。添加方法としては、水に分散したり、有

機溶媒に溶解して感光層用塗布液や、その隣接層用塗布液に含有させて、これらの層に含有させることができる。有機溶媒は、メタノールやエタノール等のアルコール類やアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系を任意に選択することができる。使用量は、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-2} \sim 10$  モルの範囲が適当であり、好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$  モルである。特に本発明に好ましいシアン発色するロイコ染料の具体例は、上述した特開平 5-204087 号公報、特開平 11-231460 号公報に記載されている。特に好ましい化合物を下記に列挙するが、これらに限定されるものではない。

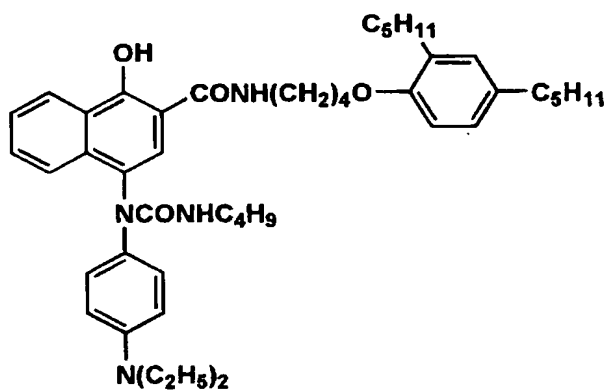
【0026】

【化1】

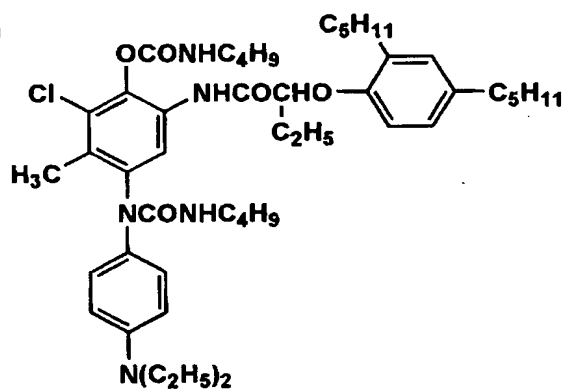
(CA-1)



(CA-2)



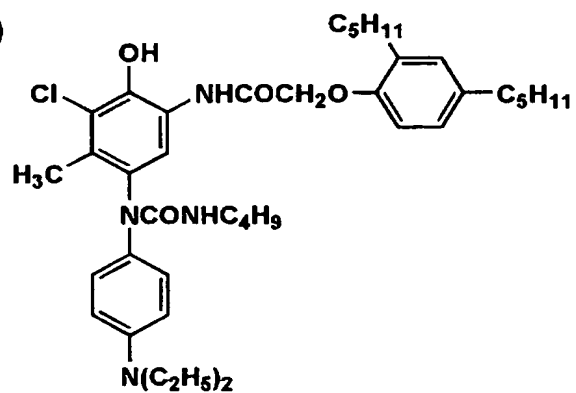
(CA-3)



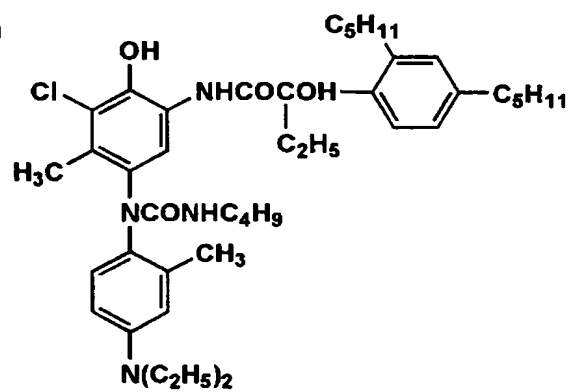
【0027】

【化2】

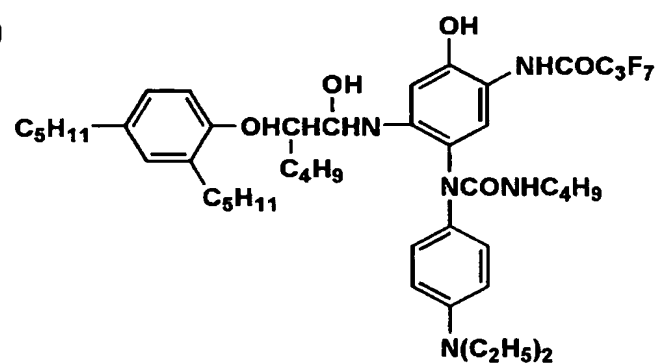
(CA-4)



(CA-5)



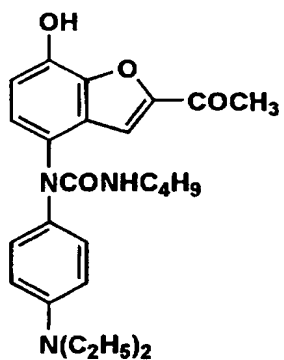
(CA-6)



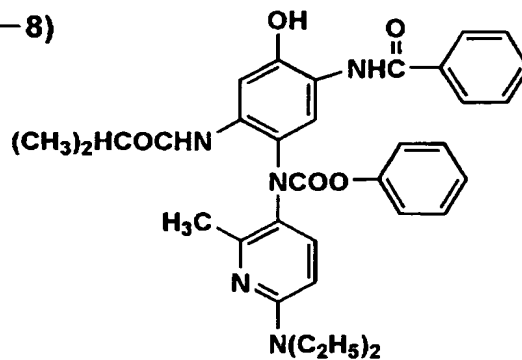
【0028】

## 【化3】

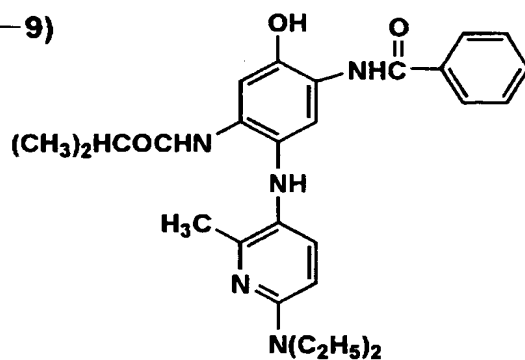
(CA-7)



(CA-8)



(CA-9)



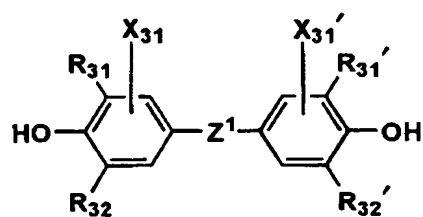
## 【0029】

また、必要に応じて黄色発色性ロイコ染料を併用することが好ましい。好ましい染料構造としては、下記一般式(A)で表される。

## 【0030】

## 【化4】

一般式(A)



## 【0031】

一般式 (A) において、 $Z^1$  は  $-S-$  基または  $-C(R_{33})(R_{33}')$  基を表し、 $R_{33}$ 、 $R_{33}'$  は、各々水素原子または置換基を表す。 $R_{33}$ 、 $R_{33}'$  の表す置換基としては、例えば、アルキル基、(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基)、アルキニル基(エチニル、プロピニリデン等の各基)、アリール基(フェニル、ナフチル等の各基)、ヘテロ環基(フリル、チエニル、ピリジル、テトラヒドロフラニル等の各基)等の他、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。 $R_{33}$ 、 $R_{33}'$  として好ましくは水素原子またはアルキル基である。

#### 【0032】

$R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{31}'$ 、 $R_{32}'$  は、各々置換基を表すが、置換基としては、上記  $R_{33}$ 、 $R_{33}'$  の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

#### 【0033】

$R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{31}'$ 、 $R_{32}'$  として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基等であるが、アルキル基が更に好ましい。

#### 【0034】

アルキル基上の置換基としては、上記  $R_{33}$ 、 $R_{33}'$  の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

#### 【0035】

$R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{31}'$ 、 $R_{32}'$  として更に好ましくは、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、1-メチルシクロヘキシル等の3級アルキル基である。

#### 【0036】

$X_{31}$ 、 $X_{31}'$  は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては、上記

R<sub>33</sub>、R<sub>33</sub>' の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

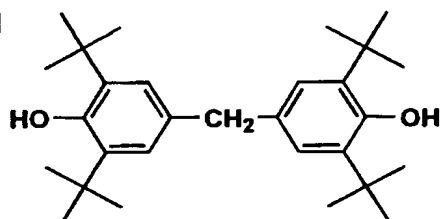
以下に、一般式 (A) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

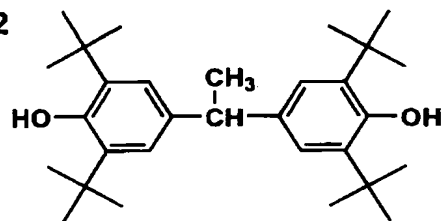


## 【化5】

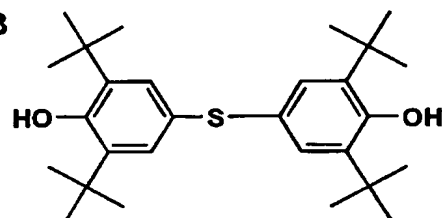
A-1



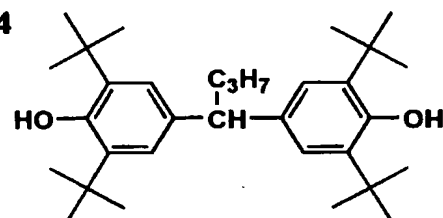
A-2



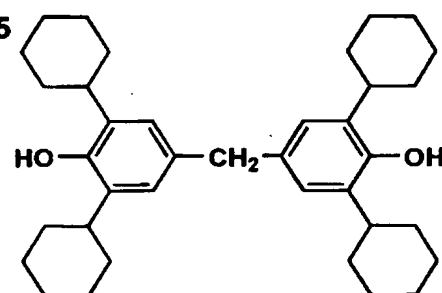
A-3



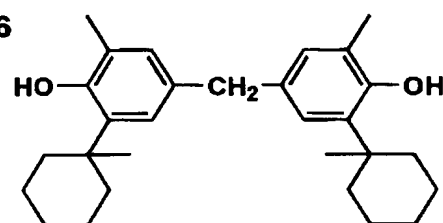
A-4



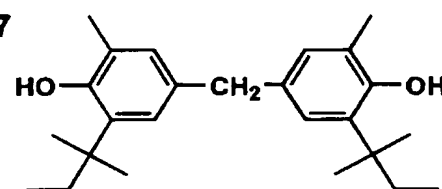
A-5



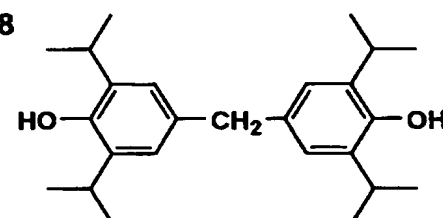
A-6



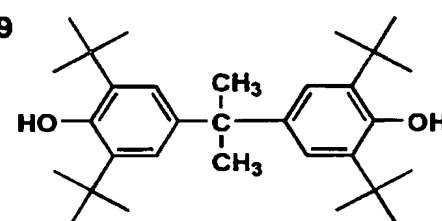
A-7



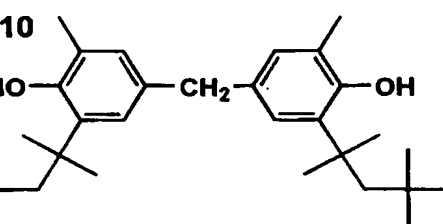
A-8



A-9



A-10



## 【0039】

好ましい添加形態及び添加量については、上述したシアン発色性ロイコ染料の好ましい範囲と同一である。

## 【0040】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いることができる感光性ハロゲン化銀（以下、本発明に係る感光性ハロゲン化銀という）とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に、又は、人為的に物理化学的な方法により、可視光ないし赤外光を吸収し得て、かつ可視光ないし赤外光を吸収したときに当該ハロゲン化銀結晶内や結晶表面に物理化学的变化が起こり得るように処理調製されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

#### 【0041】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) 等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。この中でも、形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールドダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては、塩沃臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれかである。本発明では、沃素含量が2.0モル%以上7.0モル%以下であり、好ましく3.0モル%以上5.0モル%以下である。本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は実質的に物理現象が施され、本発明の沃素含量の範囲であれば、減感を最小限に止めながら、現像カブリを低減することができる。また、この他の効果として、高カバーリングパワーの達成を挙げることができる。即ち、高カバーリングパワーを達成するために、現像開始点と成りうる感光性ハロゲン化銀粒子の粒径を小さくした場合に、凝集しやすくなってしまうが、本発明の適度な沃素含量であれば、この凝集を軽減することができからである。又、本発明に係るハロゲン化銀の粒子形成は通常、ハロゲン化銀種粒子（核）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、又核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよく、特開2001-83659号公報段落番号「0063」に記載の技術を用いることができる。

## 【0042】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、画像形成後の白濁を低く抑える、良好な画質を得る等のため平均粒子サイズが小さい方が好ましい。平均粒子サイズが $0.2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.17\mu\text{m}$ 、特に $0.02\mu\text{m}\sim 0.14\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合は、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

## 【0043】

粒子サイズは単分散であることが好ましく、詳しくは、特開2001-83659号公報段落番号「0064」～段落番号「0066」に記載の技術を用いることができる。粒子の形状としては、立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子のいずれでもよい。平板状ハロゲン化銀粒子の場合、平均アスペクト比は、概ね1.5以上100以下、好ましくは2以上50以下がよい。これらは米国特許第5,264,337号、同第5,314,798号、同第5,320,958号等に記載の技術を適用できる。又、粒子形成技術としては、特開2001-83659号公報段落番号「0068」～段落番号「0090」に記載の技術を適用できる。

## 【0044】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、照度不軌改良のため元素周期律表の6族から11族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-2}$ モル、より好ましくは $1\times 10^{-8}\sim 1\times 10^{-4}$ の範囲である。好ましい遷移金属錯体又は錯体イオンは、一般式 $[\text{ML}_6]^m$ （ここで、Mは元素周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子を表し、mは0、－、2－、3－又は4－を表す）で表される。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン（弗素イオン、塩素イオン等）、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシルである。アコ配位子が存在する

場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。遷移金属配位錯イオンとしては、特開 2001-83659 号公報段落番号「0094」～段落番号「0095」記載のものを用いることができる。

#### 【0045】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感に関しては、特開 2000-112057 号公報段落番号「0044」～段落番号「0045」に記載の化学増感剤、技術を用いることができる。

#### 【0046】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、分光増感されていることが好ましい。好ましい分光増感に関しては、特開 2001-83659 号公報段落番号「0099」～段落番号「0144」に記載の増感色素、技術を用いることができる。

#### 【0047】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、本発明に係る強色増感剤の他に、本発明に係る増感色素とともに、公知の強色増感剤を併せて用いてもよい。強色増感剤については、特開 2001-83659 号公報段落番号「0148」～段落番号「0152」に記載の化合物を用いることができる。

#### 【0048】

本発明の熱現像感光材料中にはカブリ防止剤が含まれていてもよい。有効なカブリ防止剤として、例えば、米国特許第 3,589,903 号、同 3,874,946 号、同 4,546,075 号、同 4,452,885 号、同 4,756,999 号、特開昭 59-57234 号、特開平 9-288328 号、同 9-90550 号に記載される化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特許 5,028,523 号及び欧州特許 600,587 号、同 605,981 号、同 631,176 号に開示されている化合物が挙げられる。

#### 【0049】

また、本発明に係る強色増感剤である複素芳香族メルカプト化合物や複素芳香族ジスルフィド化合物は、カブリ抑制剤としても効果も発現する。

#### 【0050】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いることができる有機銀塩（以下、本発明に係る有機銀塩という）は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖の（炭素数10～30、好ましくは15～25）脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として4.0～10.0の値をもつようなりサーチ・ディスクロージャー17029、29963に記載された有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩等が挙げられる。本発明では、ベヘン酸の比率が高いほど、生保存カブリや画像保存カブリが改良される。有機銀塩中のベヘン酸銀塩が占める好ましい比率は、80モル%以上であり、更に好ましく90モル%以上である。一方、ベヘン酸銀塩の比率が高くなると、融点が高くなるので銀イオンを放出しにくくなるので、熱現像性が劣化する。この改良手段として、後述する還元剤を併用することが好ましい。その他の例としては、特開2001-83659号公報段落番号「0193」に記載の有機銀塩が挙げられる。又、有機銀塩の作製法、有機銀塩の粒径、についても、同公報の段落番号「0194」～「0197」の記載が参照できる。又本発明に係る有機銀塩として、特開2001-48902号公報段落番号「0028」～段落番号「0033」、特開2000-72777号公報段落番号「0025」～段落番号「0041」等に記載の技術を用いることができる。また本発明では、銀塩粒子の製造工程において、銀塩粒子に対する結晶成長抑制剤ないし分散剤として機能する化合物を共存させた条件下で銀塩粒子を製造することが望ましい。このような化合物は、共存させない条件下で製造したときより小粒径化及び／又は単分散化する機能、効果を有する化合物をいう。具体例として、炭素数が10以下の第3級アルコールが挙げられ、特に好ましくはtert-ブタノールである。好ましい添加量としては、脂肪族カルボン酸銀に対して10～200質量%である。

#### 【0051】

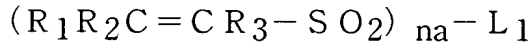
次に、本発明のビニルスルホン基を含有する化合物について説明する。本発明に用いられるビニルスルホン基を含有する化合物としては、下記一般式（1）で



表されるものが好ましい。

【0052】

一般式 (1)



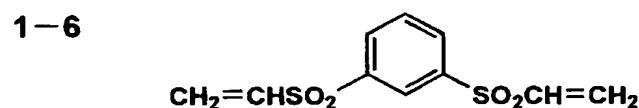
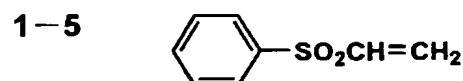
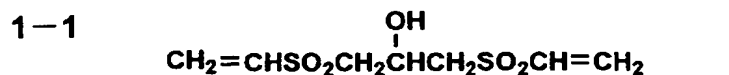
式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、これらの置換基はそれぞれ隣接する基同士が環を形成していても良い。 $na$ は1、2、3、又は4を表し、 $L_1$ は連結基を表す。連結基としては、例えば炭素数20以下のアルカン、アルケン、芳香族炭化水素環等の化合物の任意の位置に結合手を有する残基から構成される、1価、2価以上の連結基、また、例えば、この分野で種々知られているアルキル置換芳香族炭化水素環の任意の位置に複数の結合手を有する2価以上の連結基でもよい。

【0053】

芳香族炭化水素環はハロゲン（例えば、Br、Cl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル、アルコキシからなる群から選択される置換基を有してもよい。本発明に係わるビニルスルホン基を含有する化合物の例を以下に列挙するが、本発明はこれらに限定されない。

【0054】

## 【化 6】



## 【0055】

ビニルスルホン基を含有する化合物としては文献、例えば米国特許第2,994,611号、同第3,061,436号、同第3,132,945号、同第3,490,911号、同第3,527,807号、同第3,593,644号、同第3,642,486号、同第3,642,908号、同第3,839,042号、同第3,841,872号、同第3,957,882号、同第4,088,495号、同第4,108,848号、同第4,137,082号、及び同第4,142,897号で公知である。これらはベルギー特許第819,015号及び米国特許第4,173,481号でも記載されている。

## 【0056】

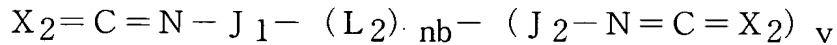
ビニルスルホン基を含有する化合物は一般に銀1モルに対して少なくとも0.001モル用いる。通常、その範囲は銀1モルに対して0.01～5モル、好ましくは銀1モルに対して0.02～0.6モルの範囲である。

## 【0057】

次いで、本発明イソシアネート基を含有する化合物について説明する。本発明

に用いられるイソシアネート系架橋剤は、イソシアネート基を少なくとも2個有しているイソシアネート類及びその付加体（アダクト体）であり、特に下記一般式（2）で表されるものが好ましい。

一般式（2）



式中、 $J_1$ 、 $J_2$ は、各々アリーレン基又はアルキレン基を表し、 $L_2$ は（ $v + 1$ ）価のアルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基若しくはこれらの基が結合基により結合された基を表し、 $J_1$ 、 $J_2$ 及び $L_2$ のうち少なくとも1つはアリール基又はアリーレン基を表す。 $X_2$ は酸素又は硫黄原子を表す。 $v$ は1以上の整数を表し、 $nb$ は0又は1を表す。

#### 【0058】

本発明で用いられる架橋剤としては、従来ハロゲン化銀写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用いるが、好ましいのは以下に示すイソシアネート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物又は酸無水物である。

#### 【0059】

上記イソシアネート系架橋剤は、イソシアネート基を少なくとも2個有しているイソシアネート類及びその付加体（アダクト体）であり、更に、具体的には、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、ベンゼンジイソシアネート類、ナフタレンジイソシアネート類、ビフェニルイソシアネート類、ジフェニルメタンジイソシアネート類、トリフェニルメタンジイソシアネート類、トリイソシアネート類、テトライソシアネート類、これらのイソシアネート類の付加体及びこれらのイソシアネート類と2価又は3価のポリアルコール類との付加体が挙げられる。

#### 【0060】

具体例としては、特開昭56-5535号の10頁から12頁に記載されているイソシアネート化合物を挙げることができる。なお、イソシアネートとポリア



ルコールのアダクト体は、特に層間接着を良くし、層の剥離や画像のズレ及び気泡の発生を防止する能力が高い。

#### 【0061】

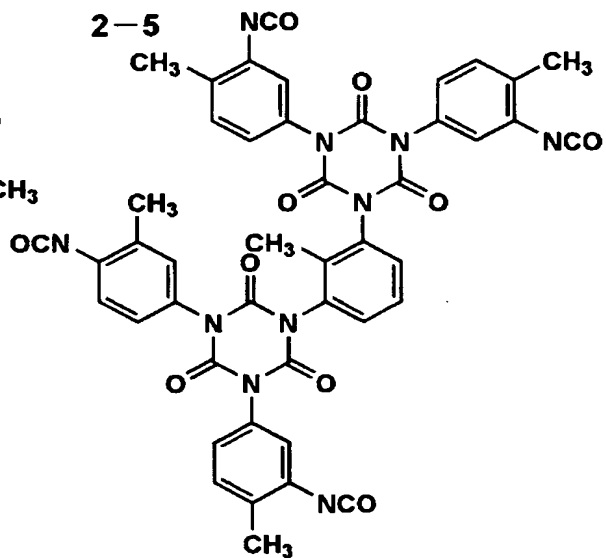
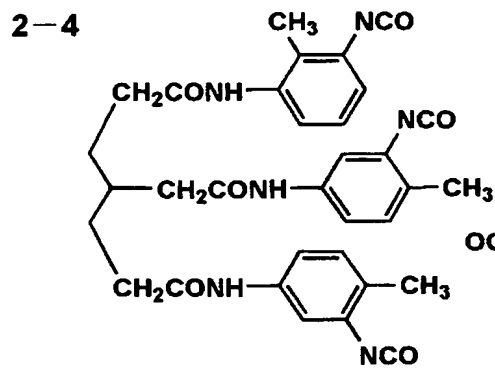
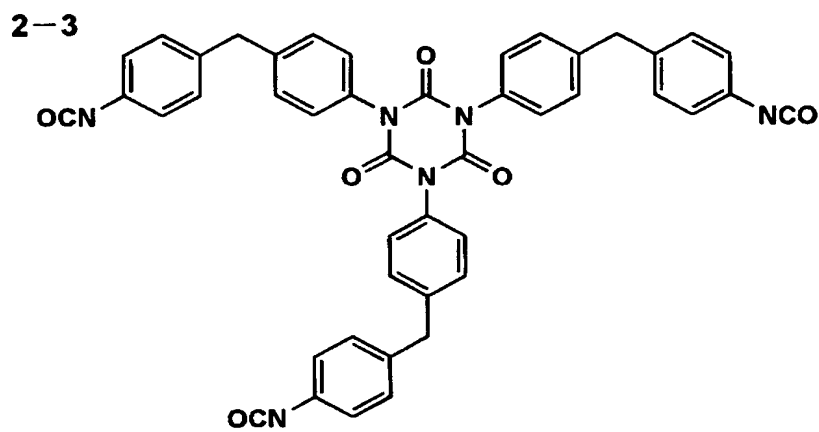
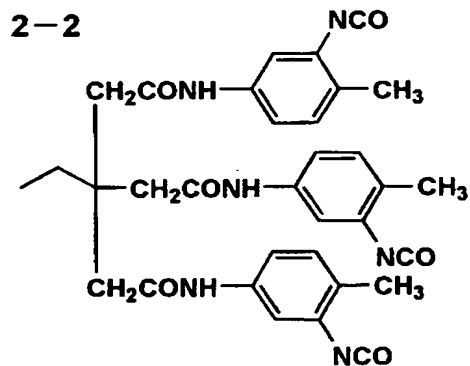
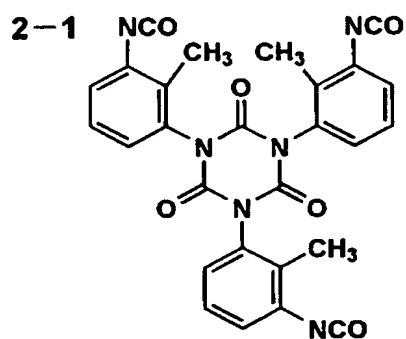
一般的に芳香族イソシアネート化合物は経時で黄変することがあり、画像保存上は好ましくないことが言われているが、今回、熱転移温度を制御しつつ、多官能芳香族イソシアネート化合物を用いることにより、その中でも前記一般式(2)で表される多官能芳香族イソシアネート化合物を用いることで黄変を起こさずに、画像保存時の微少な濃度変動を押さえることができることを発見し本発明前記一般式(2)中、 $J_1$ 、 $J_2$ で表される各々アリーレン基としては、例えば、フェニレン、トリレン、ナフタレン等であり、アルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン等である。 $L_2$ で表される( $v+1$ )価のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等であり、アルケニル基としては、エテニル、プロペニル、ブタジエン、ペンタジエン等であり、アリール基としては、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、キシレン等であり、ヘテロ環基としては、フラン、チオフェン、ジオキサン、ピリジン、ピペラジン、モルホリン等であり、これらの基が連結基により結合された基であっても良い。連結基としては、単なる結合手であっても、炭素原子を含んでも良い、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、磷原子等から形成される連結基を表し、例えば、O、S、NH、CO、SO、SO<sub>2</sub>、NHCO、NHCONH、PO、PS等である。 $v$ で表され1以上の整数としては、好ましくは1～6の整数であり、更に好ましく1、2又は3である。

#### 【0062】

前記一般式(2)で表される化合物の具体例を以下に示す。

#### 【0063】

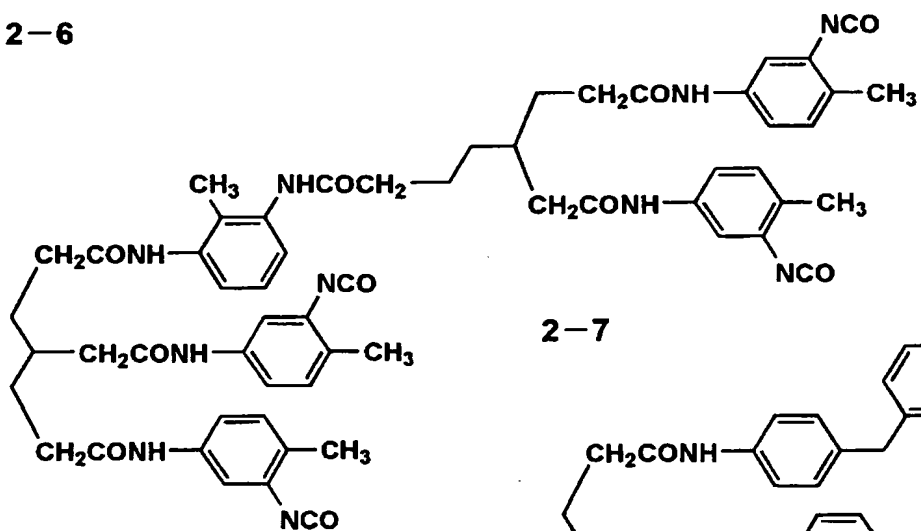
【化7】



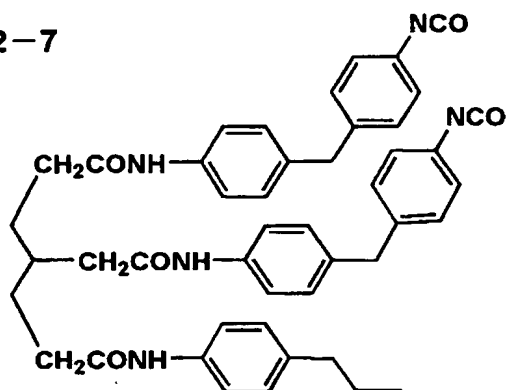
【 0 0 6 4 】

【化 8】

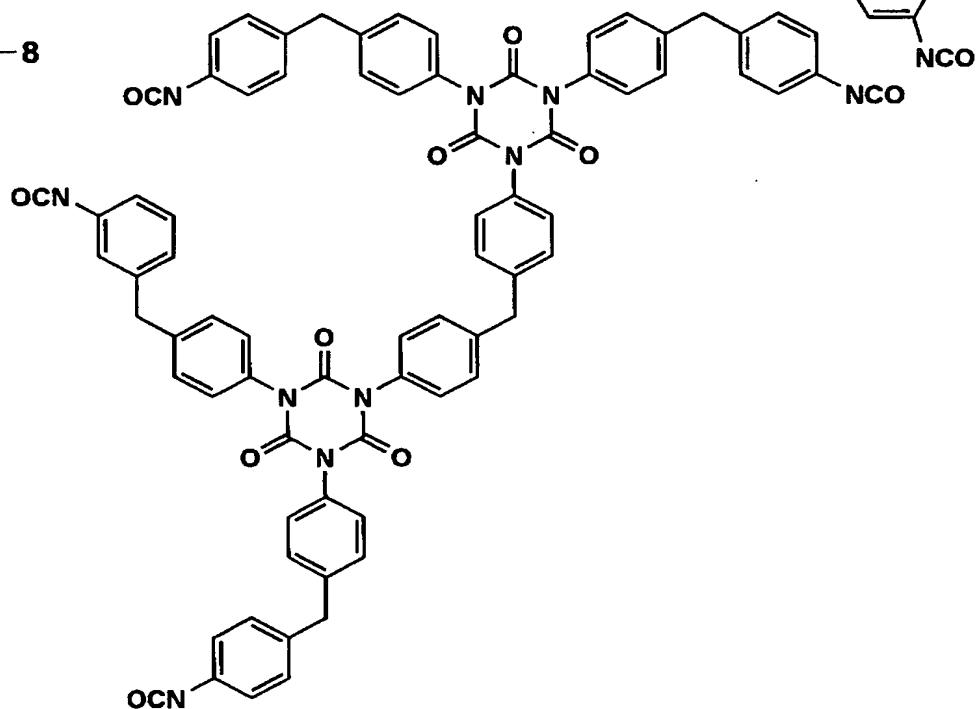
2-6



2-7



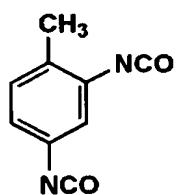
2-8



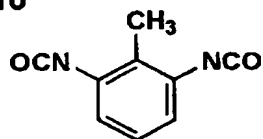
【0065】

## 【化9】

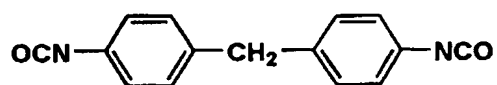
2-9



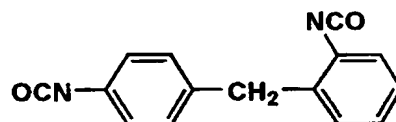
2-10



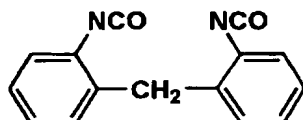
2-11



2-12



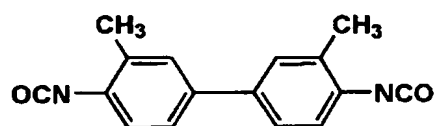
2-13



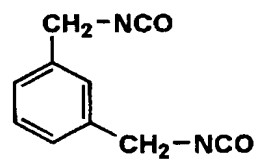
2-14



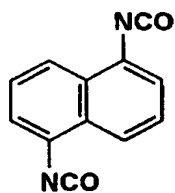
2-15



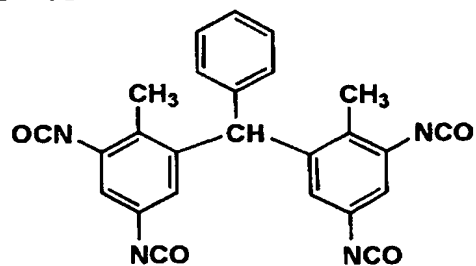
2-16



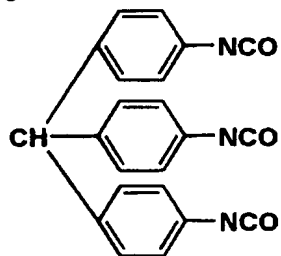
2-17



2-18



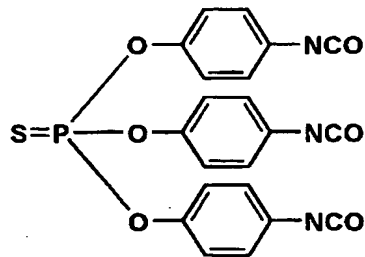
2-19



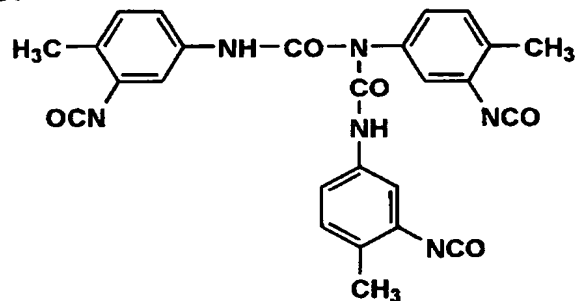
【0066】

## 【化10】

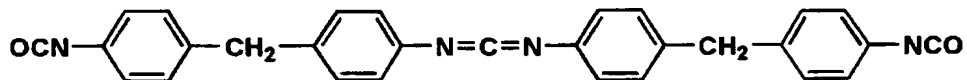
2-20



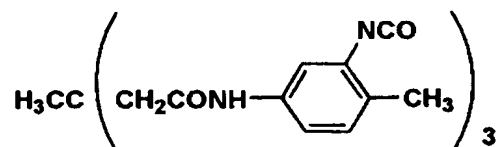
2-21



2-22



2-23



## 【0067】

かかるイソシアネート化合物は銀塩光熱写真ドライイメージング材料のどの部分に置かれてもよい。例えば支持体中（特に支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる）、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。

## 【0068】

本発明において使用される上記イソシアネート化合物の量は、銀1モルに対し

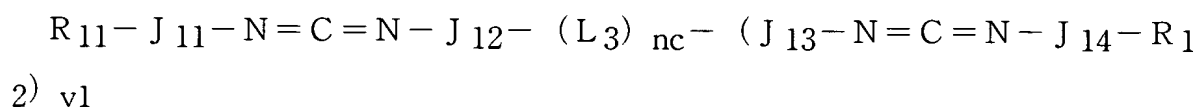
て 0.001~2 モル、好ましくは 0.005 から 0.5 モルの範囲である。この範囲のあれば 2 種以上を併用しても良い。

### 【0069】

本発明に使用するカルボジイミド化合物は、カルボジイミド結合を有するものであれば如何なる化合物でも使用できるが、中でも下記一般式 (3) で示されるような多官能カルボジイミド化合物が好ましい。

### 【0070】

一般式 (3)



式中、 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は各々、アリール基又はアルキル基を表し、 $J_{11}$  及び  $J_{14}$  は各々、2 価の連結基を表し、 $J_{12}$  及び  $J_{13}$  は各々、アリーレン基又はアルキレン基を表し、 $L_3$  は  $(v1 + 1)$  価のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基もしくはこれらの基が結合基により結合した基を表し、 $v1$  は 1 以上の整数を表し、 $nc$  は 0 又は 1 を表す。

### 【0071】

上記  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  で表されるアルキル基、アリール基としては、例えばアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル基等であり、アリール基としては、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、キシレン等の残基であり、複素環基としては、フラン、チオフェン、ジオキサン、ピリジン、ピペラジン、モルホリン等の残基であり、これらの基が連結基により結合された基でもよい。

### 【0072】

$J_{11}$ 、 $J_{14}$  で表される連結基は、単なる結合手でも、炭素原子を含んでもよく、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、磷原子等から形成される連結基を表し、例えば O、S、NH、CO、COO、SO、SO<sub>2</sub>、NHCO、NHCONH、PO、PS 等である。 $J_{12}$ 、 $J_{13}$  で表されるアルキレン基、アリーレン基としては、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン等のアルキレン基；フェニレン、トリレン、ナフタレン等のアリーレン基である。

### 【0073】

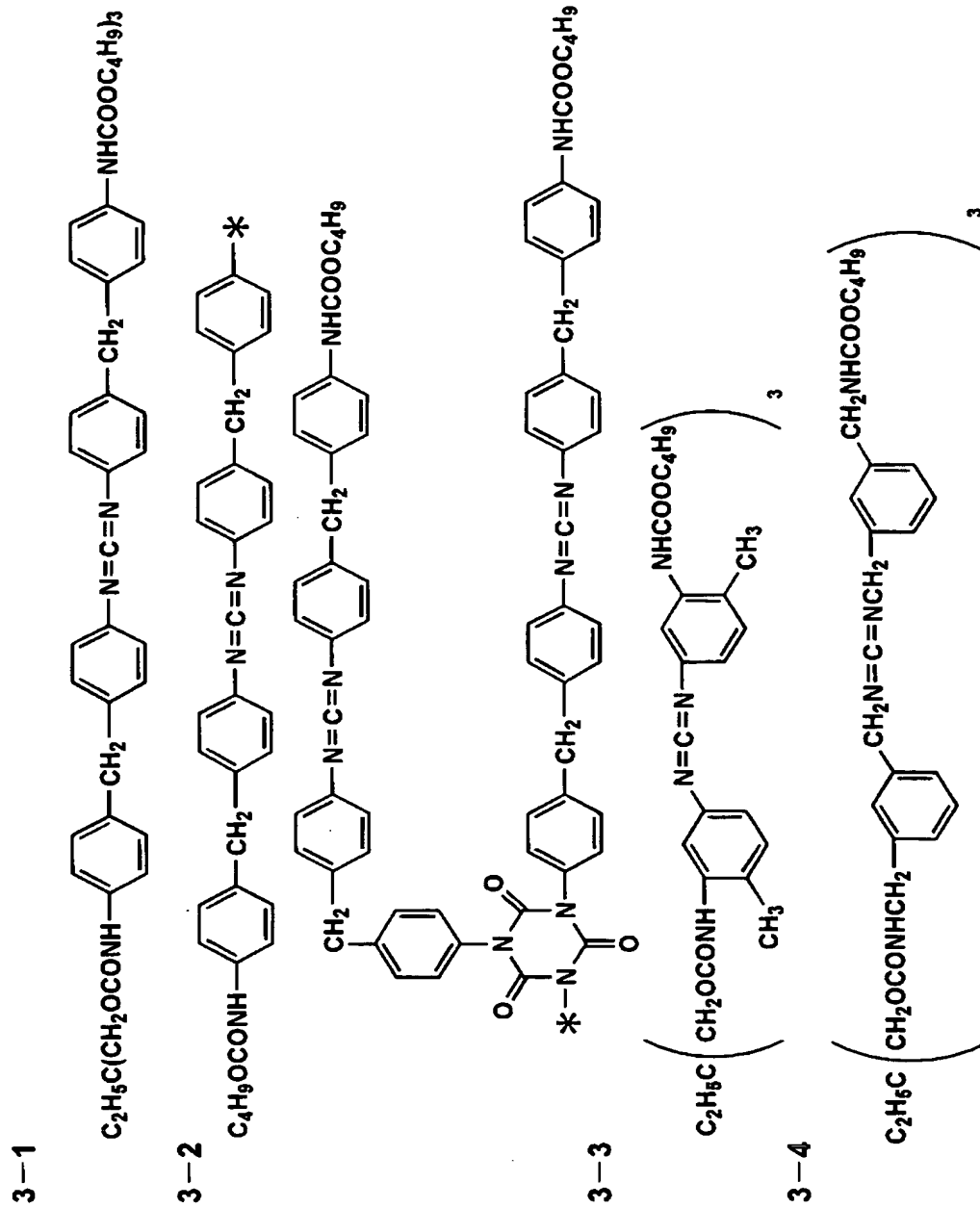
$L_3$ で表される ( $v_1 + 1$ ) 価のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等であり、アルケニル基としては、エテニル、プロペニル、ブタジエン、ペンタジエン等であり、アリール基としては、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、キシレン等の残基であり、複素環基としては、フラン、チオフェン、ジオキサン、ピリジン、ピペラジン、モルホリン等の残基であり、これらの基が連結基により結合された基でもよい。連結基としては、単なる結合手でも、炭素原子を含んでもよい、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、磷原子等から形成される連結基を表し、例えばO、S、NH、CO、SO、SO<sub>2</sub>、NHCO、NHCONH、PO、PS等である。 $v_1$ で表される1以上の整数としては、好ましくは1～6の整数であり、更に好ましく1、2又は3である。

【0074】

以下に、本発明に好ましく用いられるカルボジイミド化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0075】

【化 11】

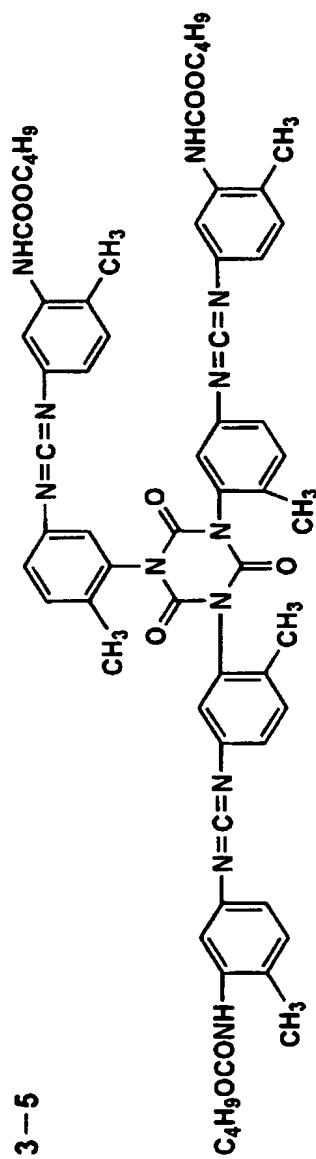


【0076】

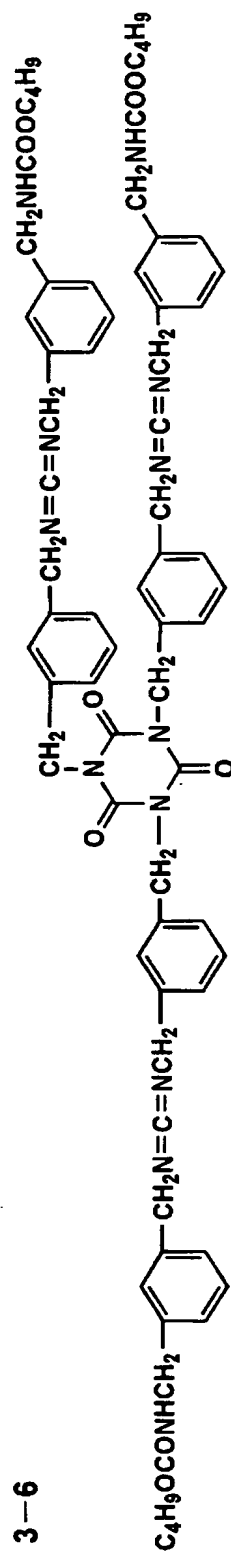


【化 12】

3-5



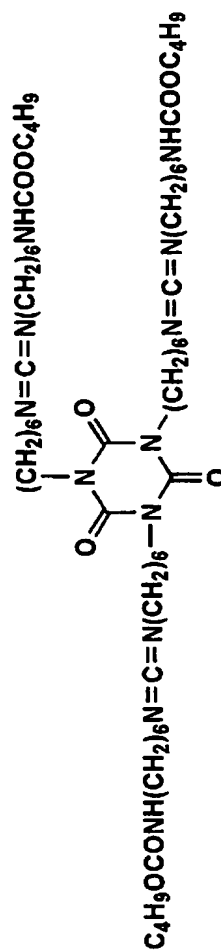
3-6



3-7

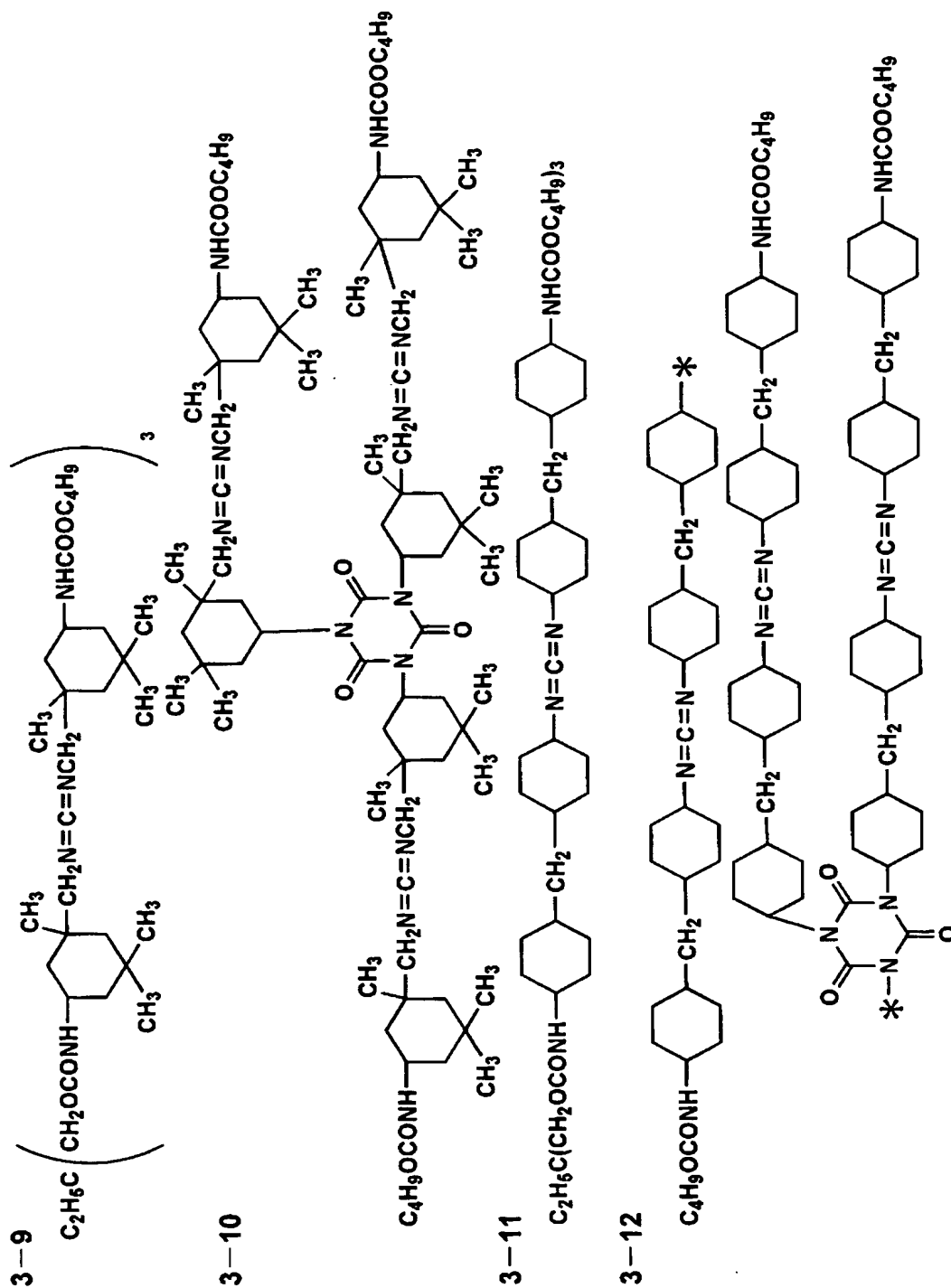


3-8



【0077】

【化 13】



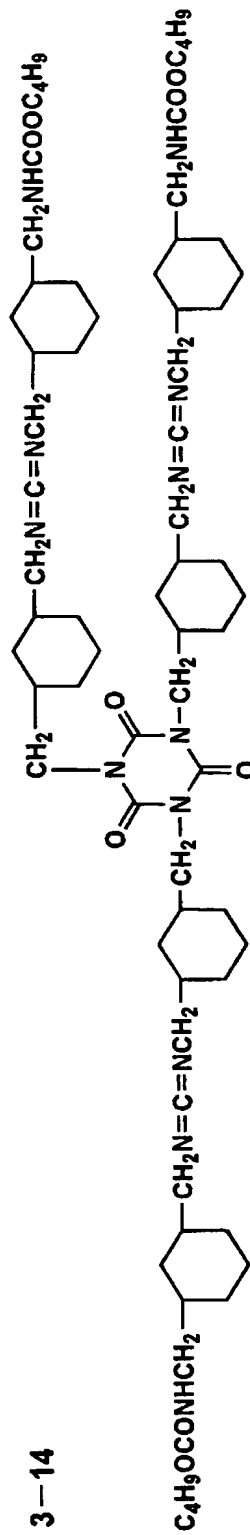
【0078】

【化 14】

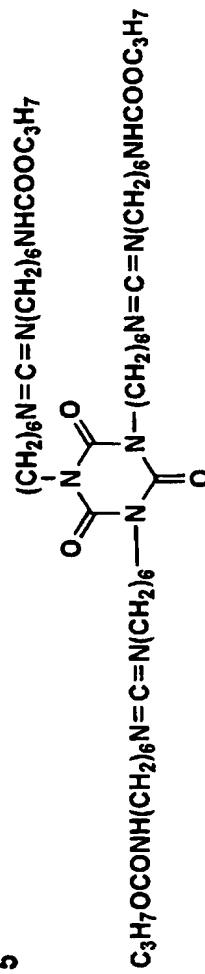
3-13



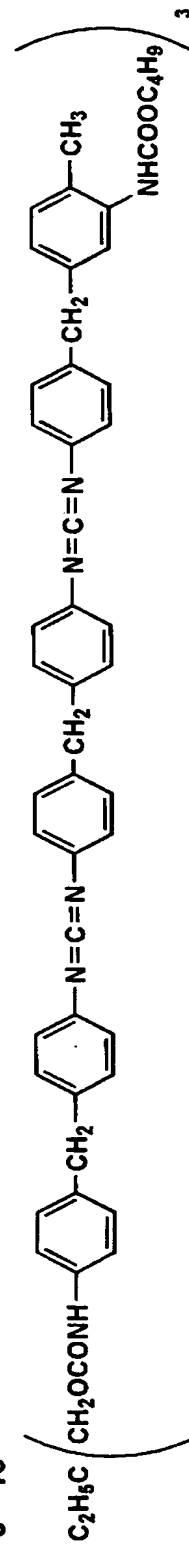
3-14



3-15

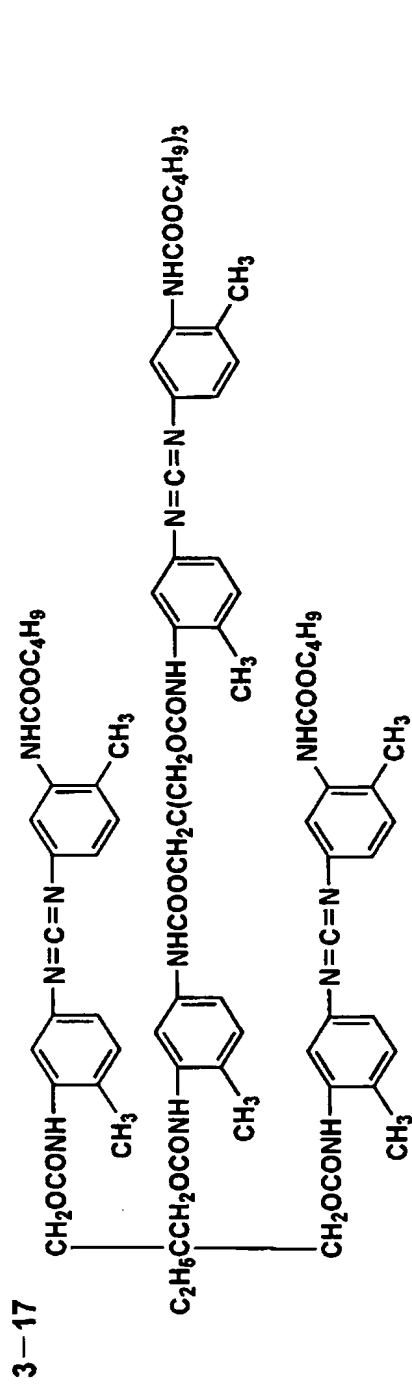


3-16

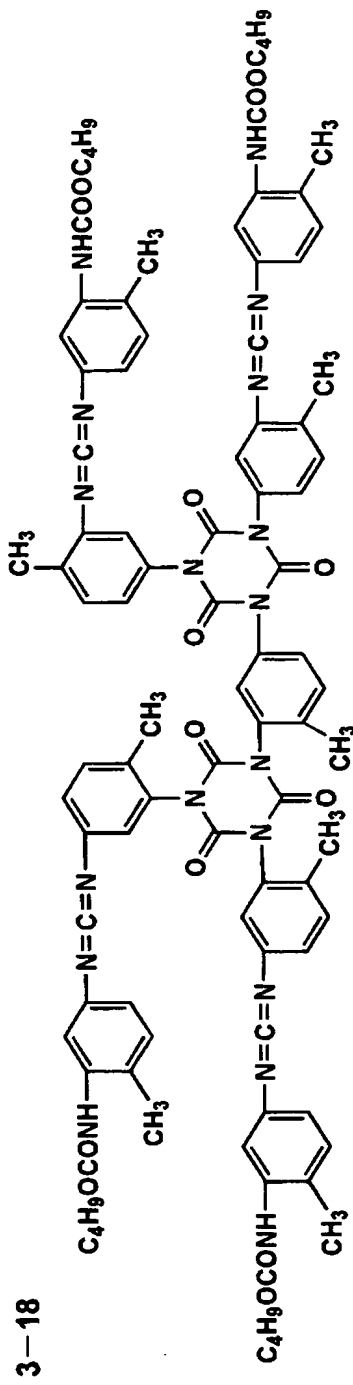


【0079】

【化15】

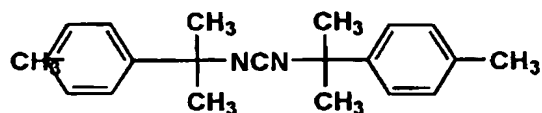


【0080】



## 【化 16】

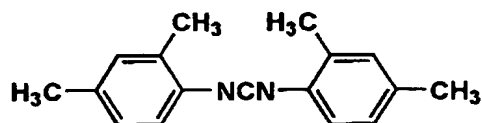
3-19



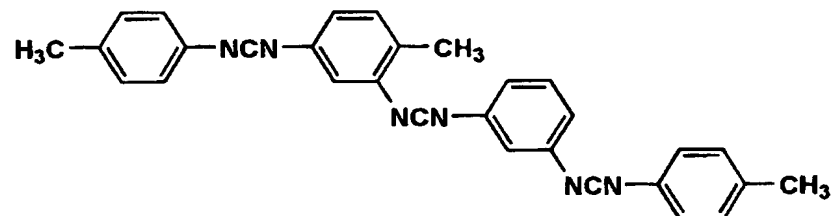
3-20



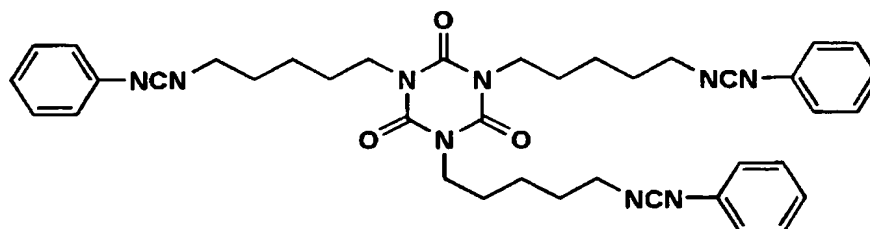
3-21



3-22



3-23



## 【0081】

本発明のカルボジイミド化合物は、感光層及びその隣接層の少なくとも1層中に含有させればよく、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系やヘキサンや

デカン等の非芳香族系等の有機溶媒に溶解して添加してもよいし、水に分散してもよいし、粉末や錠剤にして直接添加してもよい。使用量はハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-6}$  ～ 10 モルの範囲で使用する事ができる。

#### 【0082】

次に本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を熱現像処理して得られる画像の色調について説明する。

#### 【0083】

従来のレントゲン写真フィルムのような医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、判読者にとって、よりの確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。ここで冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であると言われているが、より厳密な定量的な議論が出来るように、以下においては、国際照明委員会 (CIE) の推奨する表現法に基づき説明する。

#### 【0084】

色調に関しての用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度  $D_{min}$  及び光学濃度  $D = 1.0$  における色相角  $h_{ab}$  により求められる。色相角  $h_{ab}$  は国際照明委員会 (CIE) が 1976 年に推奨した知覚的にほぼ均等な歩度を持つ色空間である  $L^*a^*b^*$  色空間の色座標  $a^*$ 、 $b^*$  を用いて次の式によって求める。

#### 【0085】

$$h_{ab} = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

上記色相角に基づく表現法により検討した結果、本発明に係る銀塩光熱写真ドライイメージング材料の現像後の色調は、色相角  $h_{ab}$  の範囲は  $180^\circ < h_{ab} < 270^\circ$  であり、更に好ましくは  $200^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ 、最も好ましくは  $220^\circ < h_{ab} < 260^\circ$  であることが分かった。このことは、特開 2002-6463 号に開示されている。

#### 【0086】

なお、従来、光学濃度 1.0 付近での CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間または ( $L^*a^*b^*$ ) 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  を特定の数値に調整することにより見た目の色調が好ましい診断画像が得られることが知られてお

り、例えば、特開 2000-29164 号明細書に記載されている。

#### 【0087】

しかしながら、本発明に係る銀塩光熱写真ドライイメージング材料について、更に鋭意検討の結果、CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間または ( $L^*a^*b^*$ ) 色空間において横軸を  $u^*$  または  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  または  $b^*$  としたグラフ上に、様々な写真濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし線形回帰直線を作成した際に、その線形回帰直線を特定の範囲に調整することにより従来の湿式の銀塩感光材料同等以上の診断性を持つことを見いだした。以下において、好ましい条件範囲について述べる。

#### 【0088】

銀塩光熱写真ドライイメージング材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間の横軸を  $u^*$ 、縦軸を  $v^*$  とする二次元座標に、上記各光学濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数（重決定） $R^2$  が 0.998 以上 1.000 以下であることが好ましい。

#### 【0089】

さらに、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $v^*$  値が -5 以上 5 以下であること、かつ傾き ( $v^*/u^*$ ) が 0.7 以上 2.5 以下であることが好ましい。

#### 【0090】

この場合、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $b^*$  値が -5 以上 5 以下であること、かつ傾き ( $b^*/a^*$ ) が 0.7 以上 2.5 以下であることが好ましい。

#### 【0091】

なお、次に、上述の線形回帰直線の作成法、則ち、CIE 1976 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  および  $a^*$ 、 $b^*$  の測定法の一例を説明する。

#### 【0092】

熱現像装置を用いて未露光部、および光学濃度 0.5、1.0、1.5 を含む 4 段のウェッジ試料を作製する。このようにして作製したそれぞれのウェッジ濃度部を分光色彩計（例：CM-3600d；ミノルタ株式会社製）で測定し  $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  を算出する。その際の測定条件は光源として F7 光源、視

野角を  $10^\circ$  として透過測定モードで測定を行う。横軸を  $u^*$  または  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  または  $b^*$  としたグラフ上に測定した  $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし線形回帰直線を求め決定係数（重決定） $R^2$ 、切片および傾きを求める。

#### 【0093】

本発明においては、調色剤、現像剤、ハロゲン化銀粒子及び脂肪族カルボン酸銀等の現像反応過程において直接的及び間接的に関与する化合物等の種類や添加量の調整により現像銀形状を最適化し好ましい色調にすることができる。或いは、現像時に酸化還元反応を経るか、カップリング反応を経ることにより発色染料を生成する化合物を含有させることにより、好ましい色調にすることができる。これらの最も好ましい例が、本発明のシアン発色性ロイコ染料であり、更に好ましくは、黄色発色性ロイコ染料や後述する本発明に好ましく用いられる構造の還元剤を併用することである。

#### 【0094】

以下、本発明で好ましく用いることのできる還元剤について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に内蔵させる好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure（以後、RDと略す場合がある）No. 17029及び同No. 29963に記載されており、公知の還元剤の中から適宜選択して使用することができるが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2個以上のフェノール基がアルキレン基または硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等）またはアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基等）が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基または硫黄によって連結されたビスフェノール類を用いることができる。

#### 【0095】

特に本発明に好ましく用いられる還元剤としては、下記一般式（A-1）、より好ましくは下記一般式（A-2）の還元剤、一般式（A-4）または一般式（

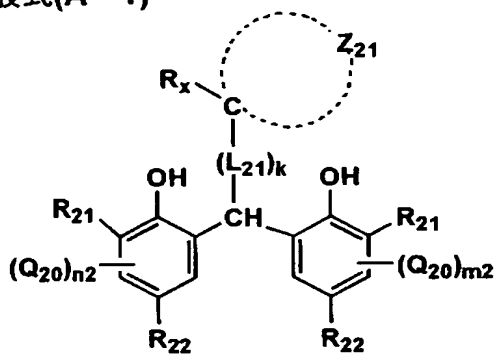


A-5) の化合物を挙げることができる。

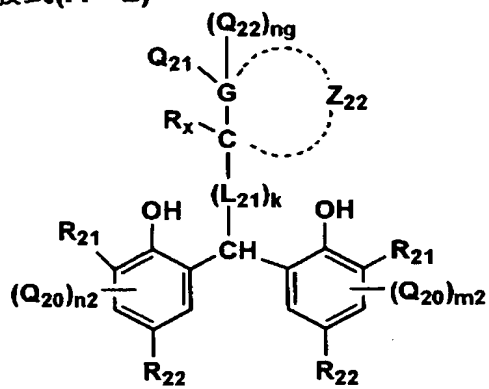
【0096】

【化17】

一般式(A-1)



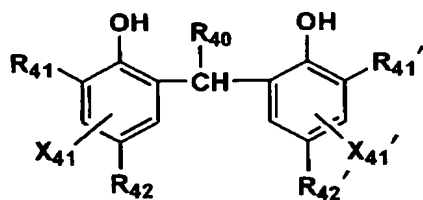
一般式(A-2)



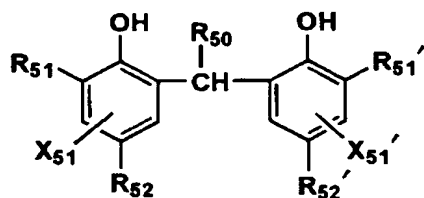
【0097】

## 【化18】

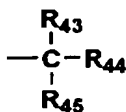
## 一般式(A-4)



## 一般式(A-5)



## 一般式(A-6)



## 【0098】

一般式(A-1)中、Z<sub>20</sub>は炭素原子と共に3～10員環を構成するのに必要な原子群を表し、Z<sub>20</sub>は3～10員の非芳香族環または5～6員の芳香族環であるのが好ましく、3～10員の非芳香族環であるのがより好ましい。該環として具体的に3員環としてはシクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4員環としてはシクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5員環としてはシクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、テトラヒドロフラニル、ピロリジニル、テトラヒドロチエニル、6員環としてはシクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ピペリジニル、ジオキサニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7員環としてはシクロヘプチル、シクロヘプチ

ニル、シクロヘプタジエニル、8員環としてはシクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9員環としてはシクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10員環としてはシクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

#### 【0099】

好ましくは3～6員環であり、より好ましくは5～6員環であり、最も好ましくは6員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。該環はスピロ原子を通じて他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。また環上には任意の置換基を有することができる。前記炭化水素環は $-C=C-$ や $-C\equiv C-$ を含むアルケニル構造やアルキニル構造を含む炭化水素環であることが特に好ましい。

#### 【0100】

該置換基として具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o -ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、アルケニル基（例えば、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基等）、シクロアルケニル基（例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等）、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等）

、スルファモイル基（スルファモイル基、N，N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等）、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等）、アルキルアミノ基（例えばアミノ基、N，N-ジメチルアミノ基、N，N-ジエチルアミノ基等）、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アルキニルアミノ+カルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等）等が挙げられる。また、置換基が2つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。特に好ましい置換基はアルキル基である。

#### 【0101】

次に、Z<sub>20</sub>が5～6員の芳香族環状基である場合について説明する。芳香族炭素環としては、単環でも縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環または二環の芳香族炭素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等）が挙げられるが、好ましく用いられるのは、ベンゼン環である。また、芳香族ヘテロ環として好ましくは縮合環を有していてもよい5～6員の芳香族ヘテロ環である。更に好ましくは縮合環を有していてもよい5員の芳香族ヘテロ環である。この様なヘテロ環として、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、トリアゾール、チアジアゾ

ール、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはチオフェン、フラン、チアゾールである。上記環は芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。また環上には任意の置換基を有することができる。該置換基としては前述した3～10員の非芳香族環状基上の置換基と同じものを挙げることができる。Z<sub>20</sub>が5～6員の芳香族環状基である場合、最も好ましいのはZ<sub>20</sub>が5員の芳香族ヘテロ環基である。

### 【0102】

R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。R<sub>21</sub>として好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。更に好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基である。R<sub>22</sub>として好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。更に好ましくは、メチル基、2-ヒドロキシエチル基である。R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>で表されるアリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>で表される複素環基として具体的にはピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やピペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテロ環基が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよく、該置換基

としては前述の環上の置換基を挙げることができる。

【0103】

R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>の最も好ましい組合せはR<sub>21</sub>が第3級アルキル基（例えばt-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基等）であり、R<sub>22</sub>が第1級アルキル基（例えばメチル基、2-ヒドロキシエチル基等）である。

【0104】

R<sub>X</sub>は水素原子、またはアルキル基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。好ましくはR<sub>X</sub>は水素原子である。

【0105】

Q<sub>20</sub>はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1～25のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルキニル基（プロパルギル基等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（フェニル基等）、複素環基（ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオ

キシ基 (フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基 (メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基 (フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基 (メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基 (アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基 (メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基 (アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アミド基 (アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナアミド基、ベンズアミド基等)、スルホニル基 (メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基 (アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキサモイル基等を挙げることができる。またこれらの基は更にこれらの基で置換されていてよい。 $n_2$  及び  $m_2$  は 0 ~ 2 の整数を表すが、最も好ましくは  $n_2$ 、 $m_2$  共に 0 の場合である。

#### 【0106】

$L_{21}$  は 2 価の連結基を表すが、好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基であり、炭素数は 1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましい。 $k$  は 0 ~ 1 の整数を表すが最も好ましくは  $k = 0$  の場合である。

## 【0107】

一般式 (A-2) 中、 $Q_{21}$  はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 $Q_{22}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表すが、ハロゲン原子として具体的には塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。好ましくはフッ素、塩素、臭素である。アルキル基として具体的には炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくは、メチル基、及びエチル基である。アリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基等の 5 ~ 6 員環のヘテロ芳香族基が好ましく挙げられる。 $G$  は窒素原子または炭素原子を表すが、好ましくは炭素原子である。 $n_g$  は 0 または 1 を表すが好ましくは 1 である。

## 【0108】

$Q_{21}$  として最も好ましくはメチル基であり。 $Q_{22}$  として好ましくは水素原子、またはメチル基であり最も好ましくは水素原子である。

## 【0109】

$Z_{21}$  は炭素原子及び  $G$  と共に 3 ~ 10 員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表すが、該 3 ~ 10 員の非芳香族環としては、前述の一般式 (A-1) におけるものと同義である。

## 【0110】

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_X$ 、 $Q_{20}$ 、 $k$ 、 $n_2$ 、及び  $m_2$  は一般式 (A-1) におけるものと同義である。

## 【0111】

次に本発明に関わる一般式 (A-4) または一般式 (A-5) で表される、前



記還元剤について説明する。

#### 【0112】

前記一般式 (A-4) において、 $R_{40}$ は前記一般式 (A) を表すが、 $R_{43} \sim R_{45}$ は水素原子または置換基を表す。 $R_{43} \sim R_{45}$ が表す置換基としては、例えば、アルキル基、(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基)、アルキニル基(エチニル、プロピニリデン等の各基)、アリール基(フェニル、ナフチル等の各基)、ヘテロ環基(フリル、チエニル、ピリジル、テトラヒドロフラニル等の各基)等の他、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。

#### 【0113】

前記一般式 (A) のCが $R_{43} \sim R_{45}$ のどれとも環を形成しない場合は、 $R_{40}$ は少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基(2, 6-ジメチル-5-ヘプテニル、1, 5-ジメチル-4-ヘキセニル等)または置換されてもよいアセチレン基(1-プロピニル等)を含む。

#### 【0114】

前記一般式 (A) のCが $R_{43} \sim R_{45}$ のどれかと環(フェニル、ナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル等)を形成する場合、 $R_{40}$ はこの環外に少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基(ビニル、プロペニル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ等)または置換されていてもよいアセチレン基(エチニル、アセチレンカルボニルオキシ等)を含む。

#### 【0115】

$R_{41}$ 、 $R_{41}'$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{42}'$ 、 $X_{41}$ 、 $X_{41}'$ は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられ

る。

#### 【0 1 1 6】

$R_{41}$ 、 $R_{41}'$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{42}'$  としては好ましくはアルキル基であり、具体的には  $R_{43} \sim R_{45}$  の説明で挙げたアルキル基の例と同様の基が挙げられる。

#### 【0 1 1 7】

前記一般式 (A-5) において、 $R_{50}$  は、水素原子または置換基を表すが、置換基としては一般式 (A-4) の  $R_{43} \sim R_{45}$  の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。 $R_{50}$  として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基であり、更に好ましくは水素原子またはアルキル基である。

#### 【0 1 1 8】

$R_{51}$ 、 $R_{51}'$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{52}'$ 、 $X_{51}$ 、 $X_{51}'$  は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては、一般式 (A-4) の  $R_{43} \sim R_{45}$  の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

#### 【0 1 1 9】

$R_{51}$ 、 $R_{51}'$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{52}'$  として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等であり、具体的には、 $R_{43} \sim R_{45}$  の説明で挙げたアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の例と同様の基が挙げられる。

#### 【0 1 2 0】

但し  $R_{51}$ 、 $R_{51}'$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{52}'$ 、 $X_{51}$ 、 $X_{51}'$  の少なくとも 1 つが置換されてもよいエチレン基 (ビニル、アリル、メタクリルオキシメチル等) または置換されてもよいアセチレン基 (エチニル、プロパルギル、プロパルギルオキシカルボニルオキシメチル等) を含む。

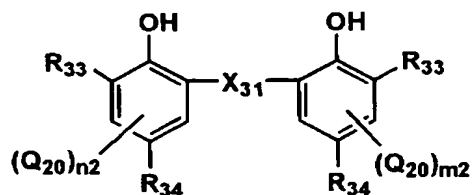
#### 【0 1 2 1】

本発明においては、前記一般式 (A-1) で表される化合物と下記一般式 (A-3) で表される化合物とを併用することが好ましい。併用比率としては [一般式 (A-1) の質量] : [一般式 (A-3) の質量] = 95 : 5 ~ 55 : 45 が好ましく、より好ましくは 90 : 10 ~ 60 : 40 である。

#### 【0 1 2 2】

## 【化 19】

## 一般式(A-3)



## 【0123】

前記一般式(A-3)中、 $X_{31}$ はカルコゲン原子またはCHRを表す。カルコゲン原子としては、硫黄、セレン、テルルであり、好ましくは硫黄原子である。CHRにおけるRは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表し、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等であり、アルキル基としては置換、または無置換の炭素数1～20のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキサジエニル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等である。

## 【0124】

これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、一般式(A-1)において記載した置換基を用いることができる。また、置換基が2つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。

## 【0125】

$R_{33}$ はアルキル基を表し、同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は2級または3級のアルキル基である。アルキル基としては置換または無置換の炭素数1～20のものが好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基等が挙げられる。

## 【0126】

アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、例えばアリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。また、 $(Q_{20})_{n2}$  及び  $(Q_{20})_{m2}$  と飽和環を形成してもよい。 $R_{33}$ は、好ましくはいずれも2級または3級のアルキル基であり、炭素数2以上、20以下が好ましい。より好ましくは3級アルキル基である。更に好ましくは $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは1-メチルシクロヘキシル基である。

## 【0127】

$R_{34}$ は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、スルフィニル基、シアノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。複数の $R_{33}$ 、 $R_{34}$ は同じでも異なってもよい。

## 【0128】

$R_{34}$ は炭素数1～5が好ましく、更に好ましくは炭素数1～2である。これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、一般式(A-1)において記載した置換基を用いることができる。 $R_{34}$ は好ましくはいずれも炭素数1～20のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

## 【0129】

$Q_{20}$ は一般式(A-1)におけるものと同義である。また、 $Q_{20}$ は $R_{33}$ 、 $R_{34}$ と飽和環を形成してもよい。 $Q_{20}$ は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

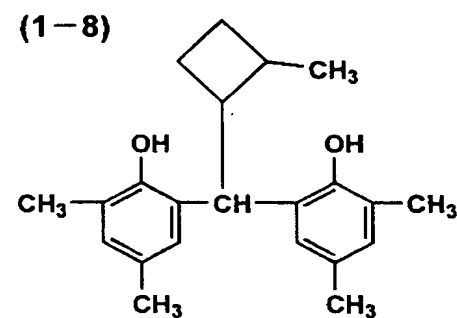
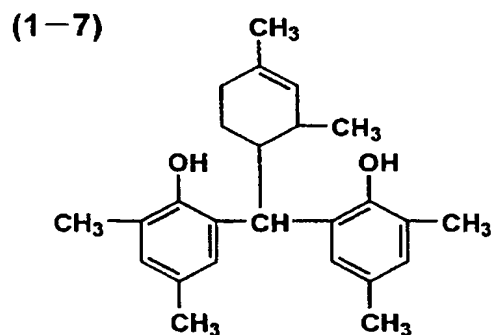
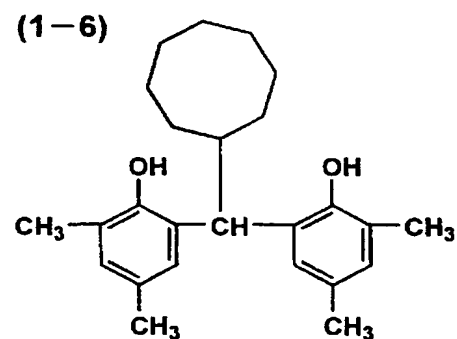
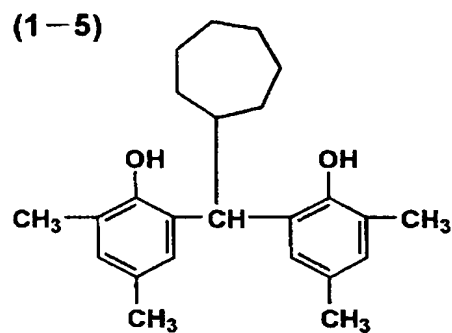
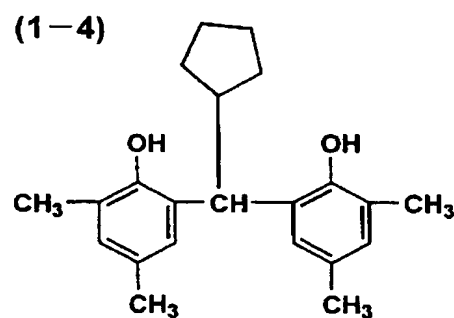
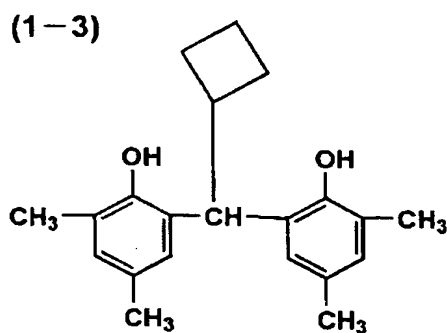
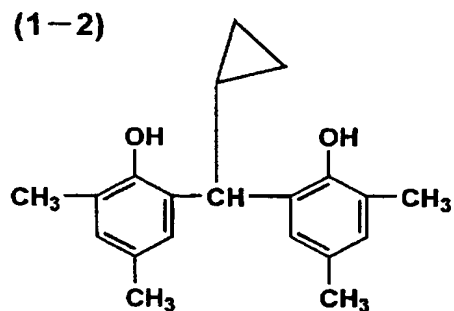
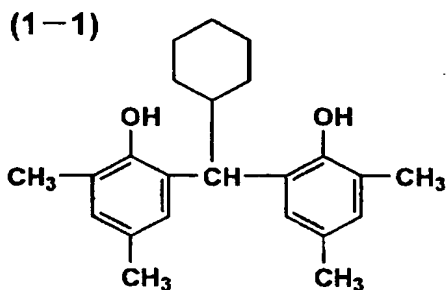
## 【0130】

以下に、本発明の一般式(A-1)～(A-5)で表される化合物の具体例を

列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0131】

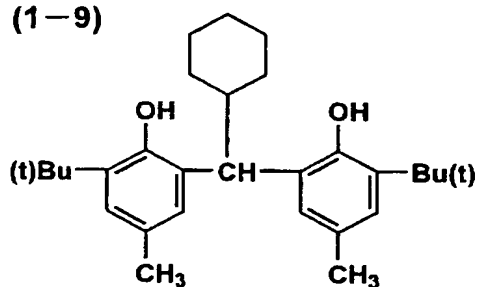
【化20】



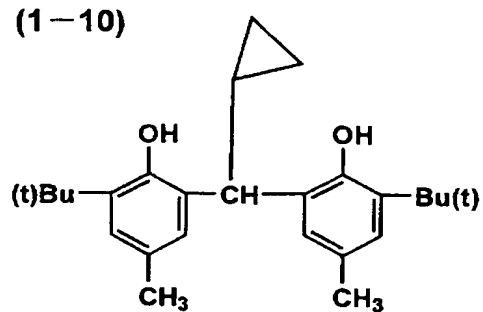
【0132】

【化 2 1】

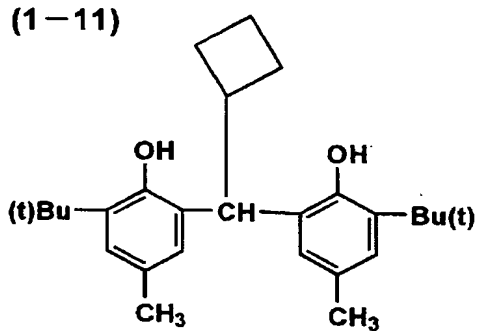
(1-9)



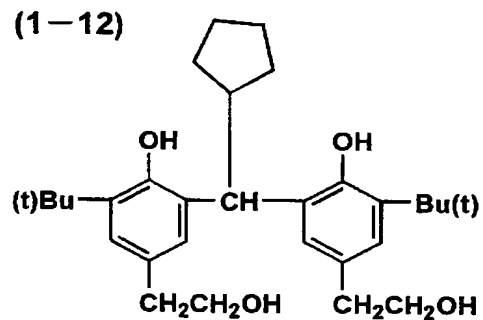
(1-10)



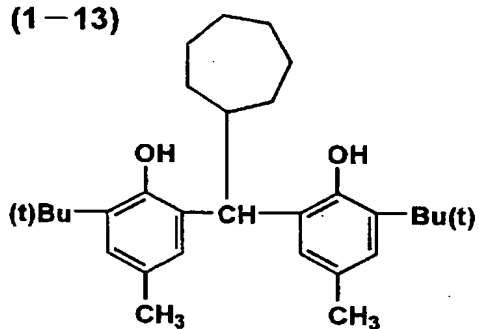
(1-11)



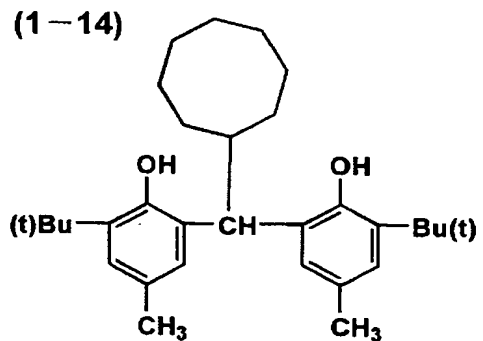
(1-12)



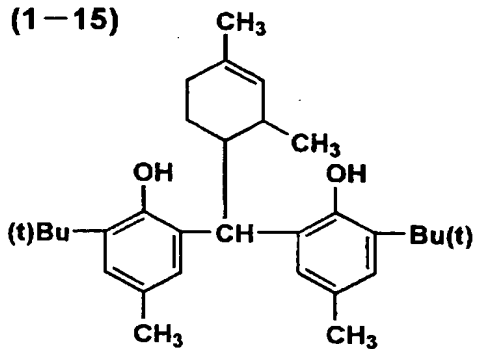
(1-13)



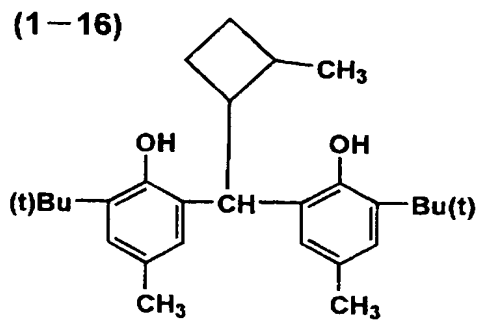
(1-14)



(1-15)



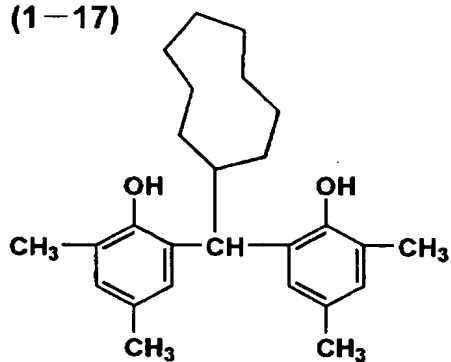
(1-16)



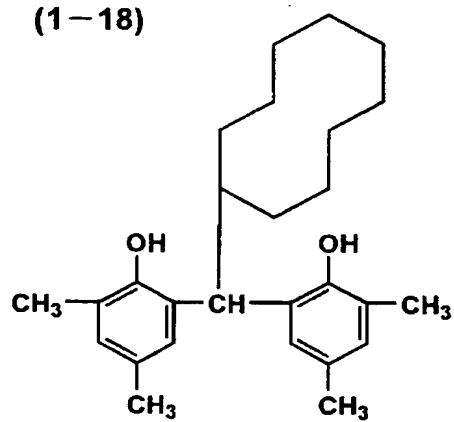
【0133】

【化 2 2】

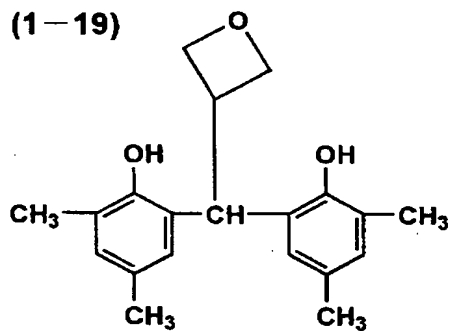
(1-17)



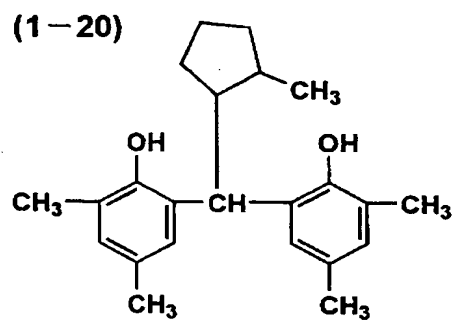
(1-18)



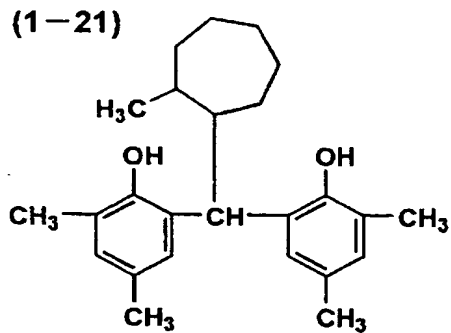
(1-19)



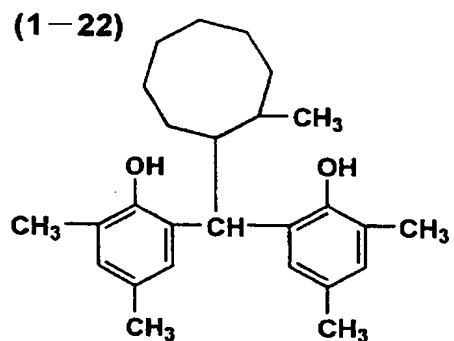
(1-20)



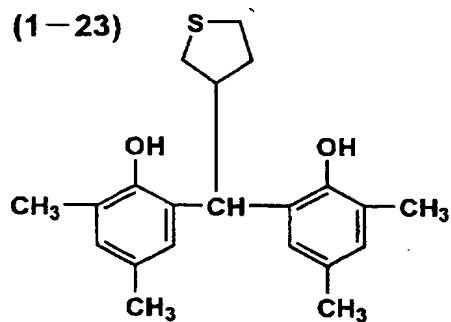
(1-21)



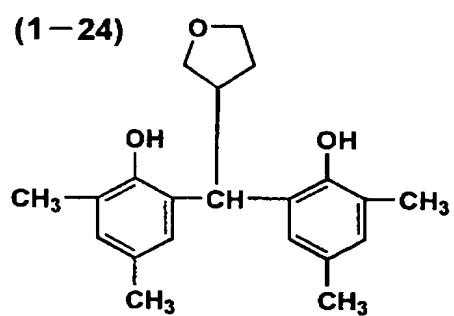
(1-22)



(1-23)

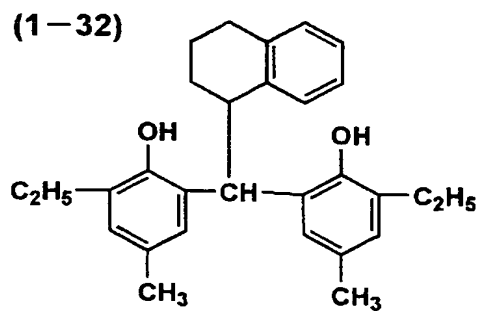
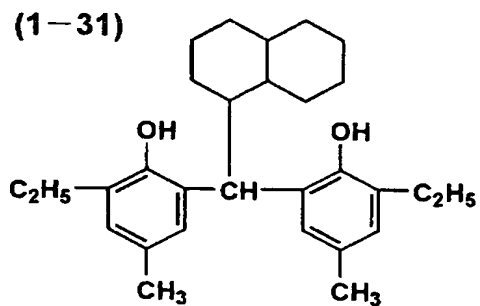
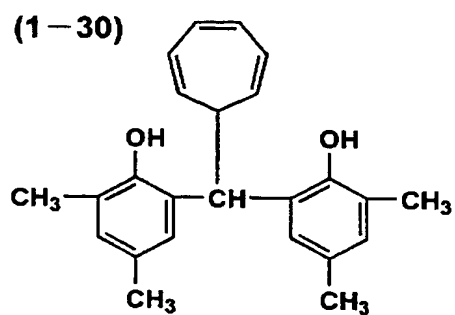
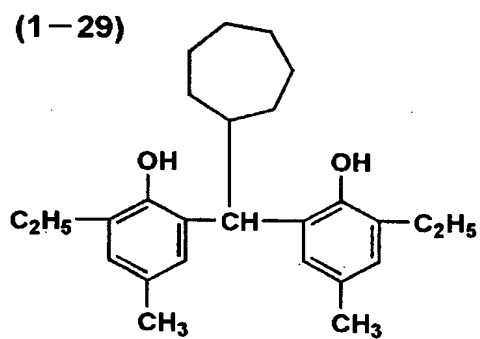
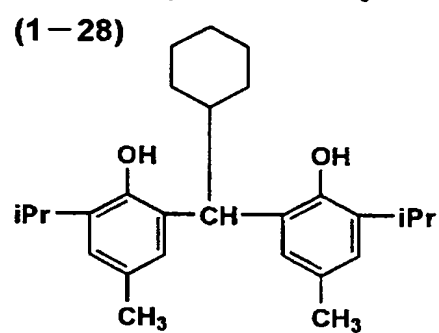
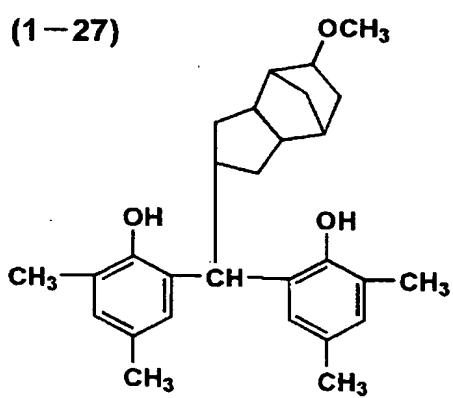
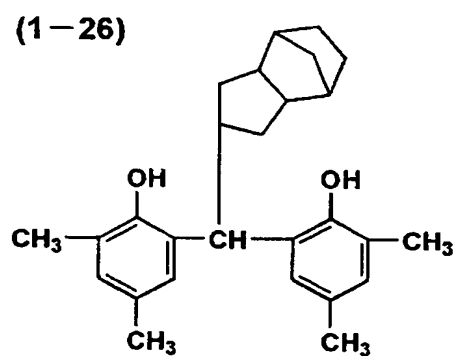
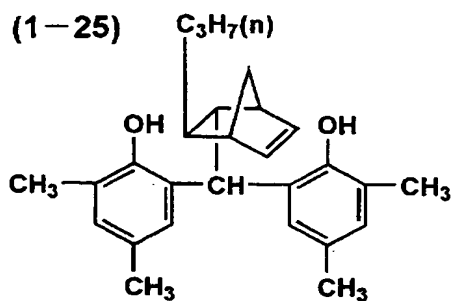


(1-24)



【 0 1 3 4 】

【化 23】

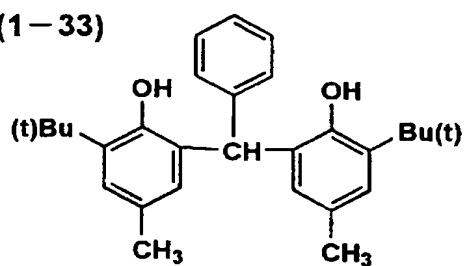


【0135】

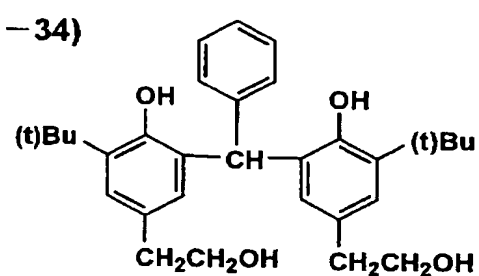


【化 2 4】

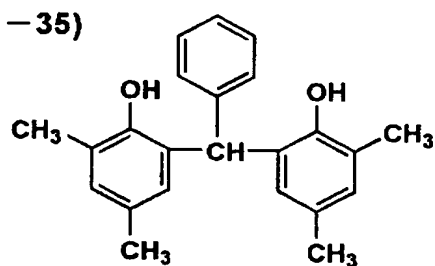
(1-33)



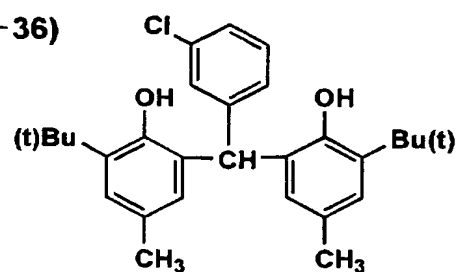
(1-34)



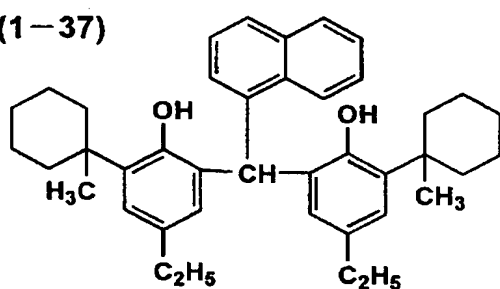
(1-35)



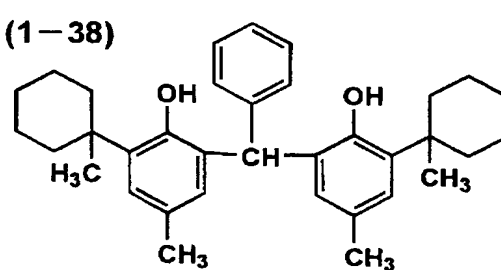
(1-36)



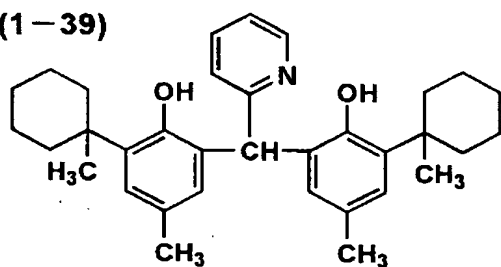
(1-37)



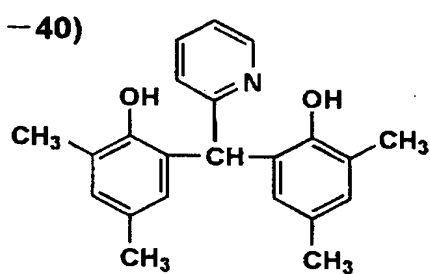
(1-38)



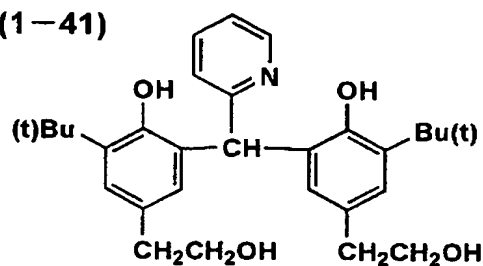
(1-39)



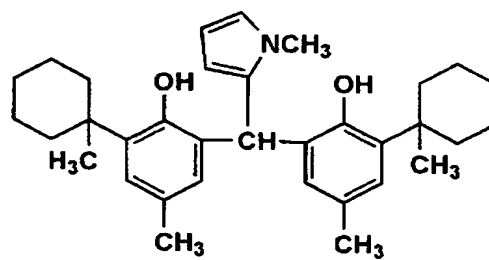
(1-40)



(1-41)



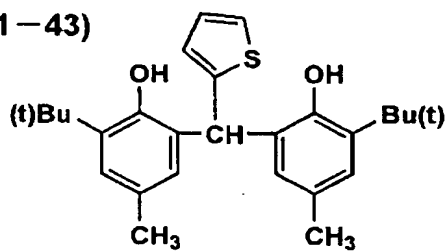
(1-42)



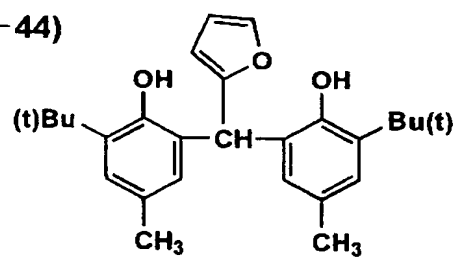
【0136】

【化 25】

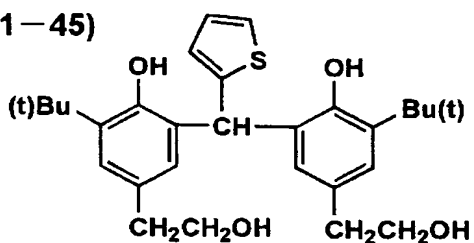
(1-43)



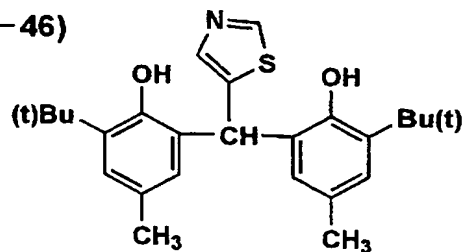
(1-44)



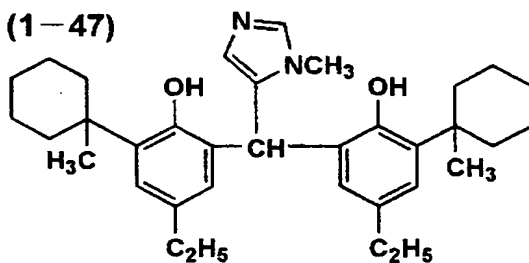
(1-45)



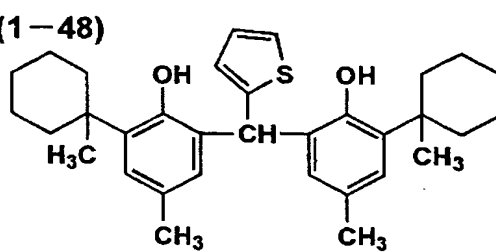
(1-46)



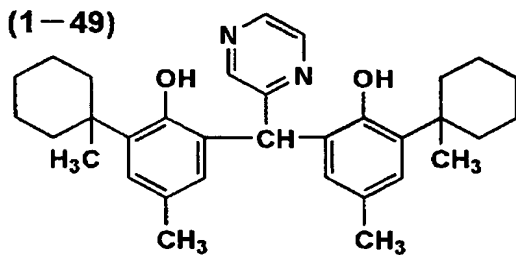
(1-47)



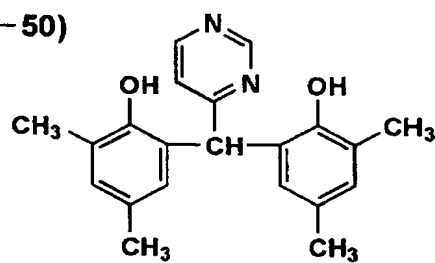
(1-48)



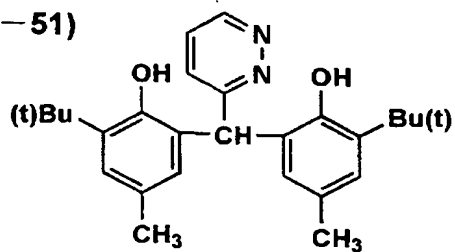
(1-49)



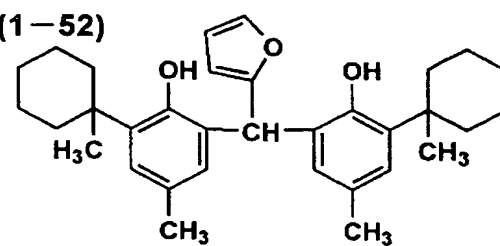
(1-50)



(1-51)



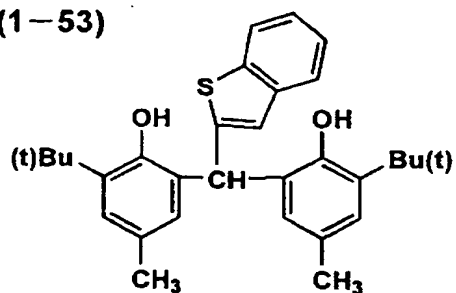
(1-52)



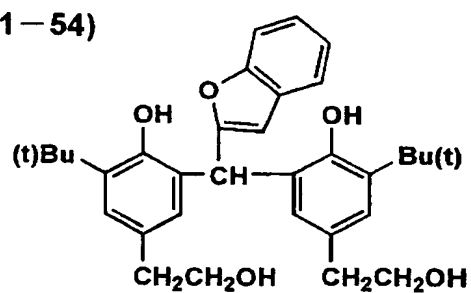
【0137】

【化 26】

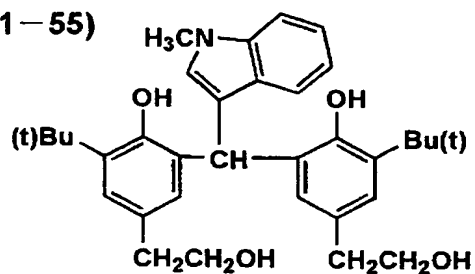
(1-53)



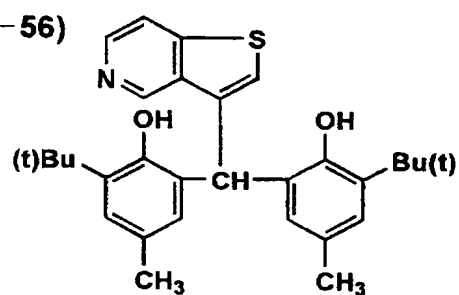
(1-54)



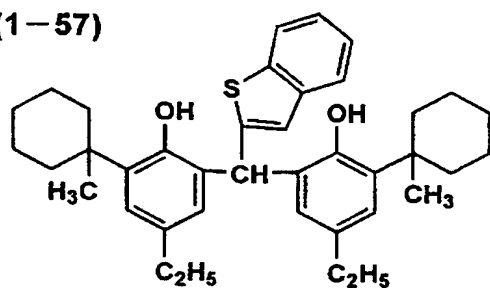
(1-55)



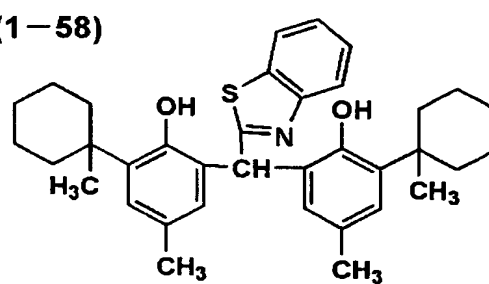
(1-56)



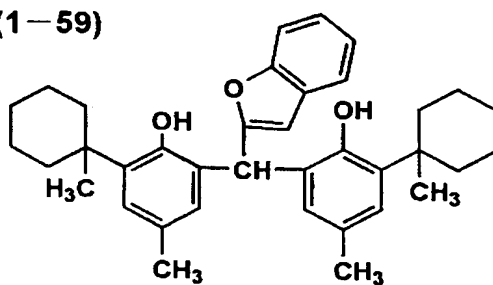
(1-57)



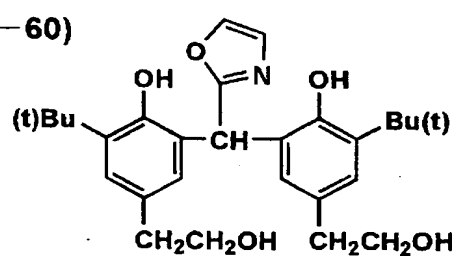
(1-58)



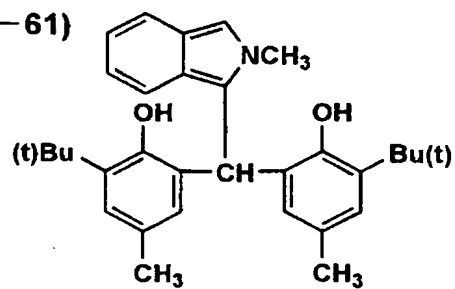
(1-59)



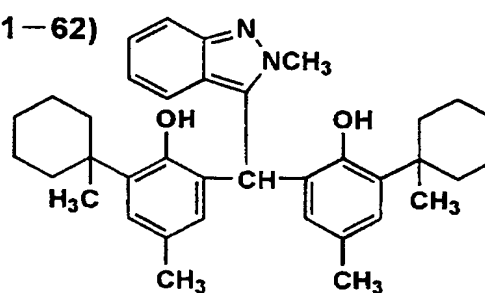
(1-60)



(1-61)



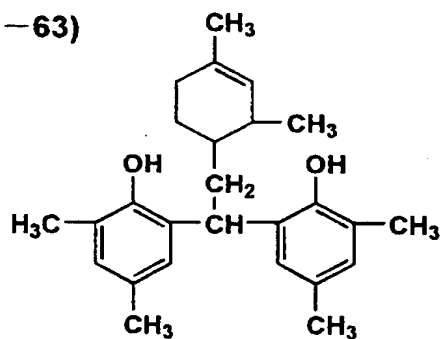
(1-62)



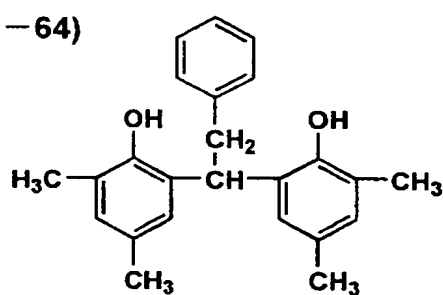
【0138】

【化 27】

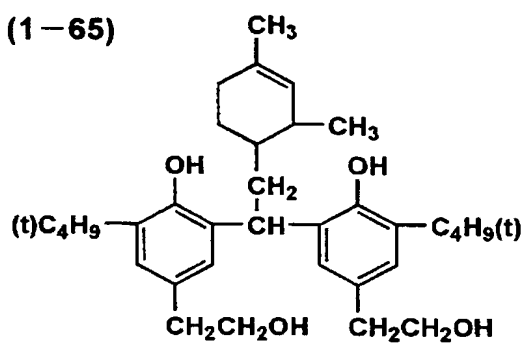
(1-63)



(1-64)

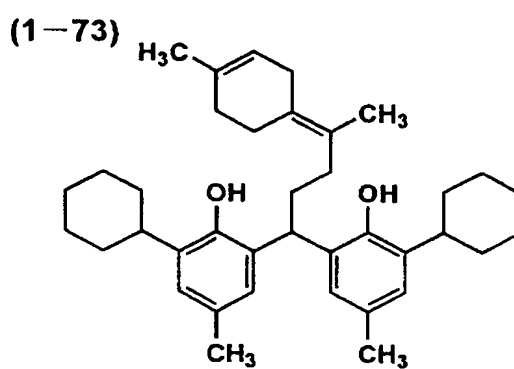
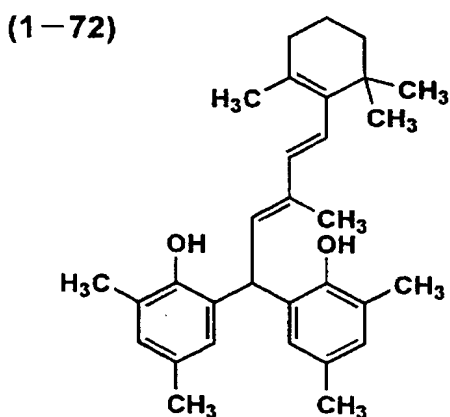
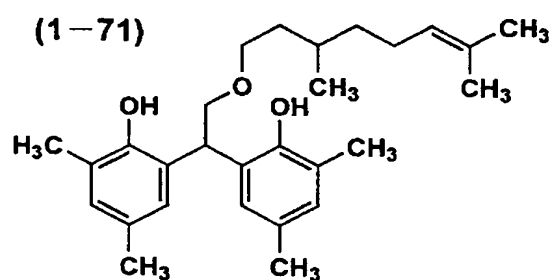
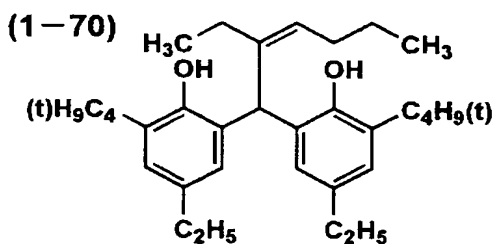
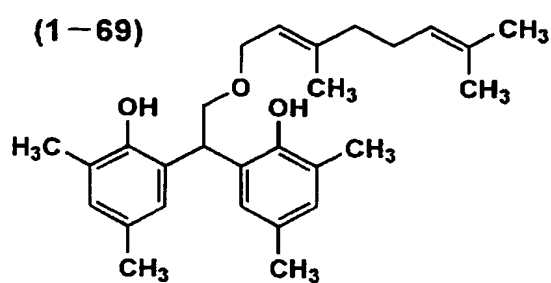
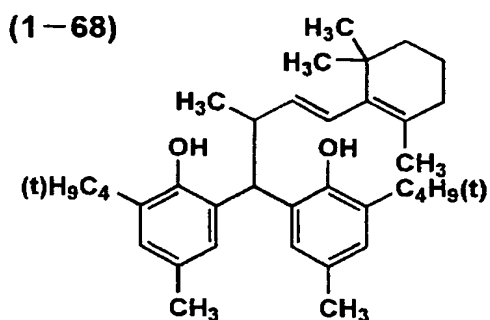
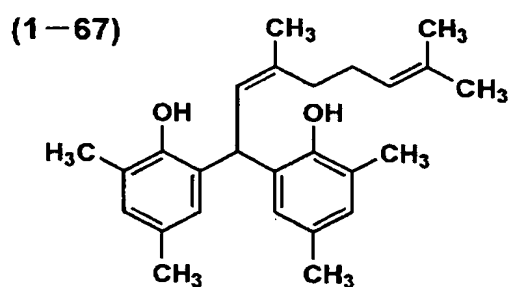
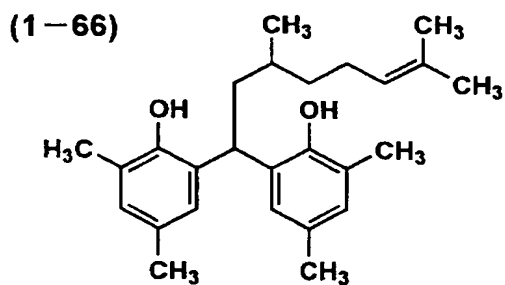


(1-65)



【0139】

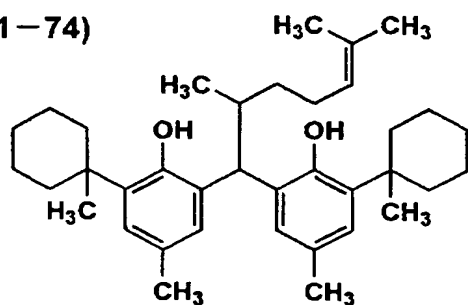
【化 28】



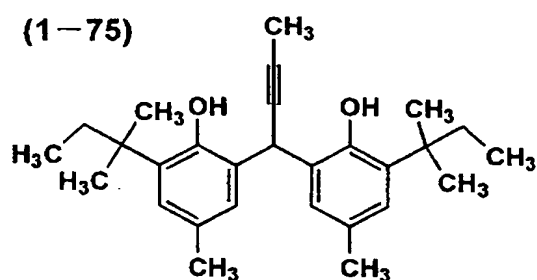
【0140】

【化 29】

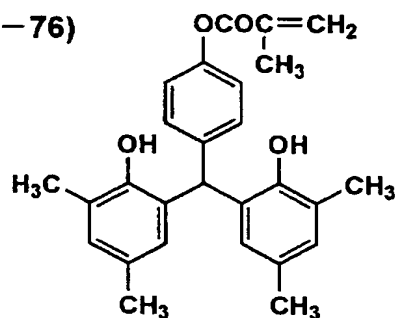
(1-74)



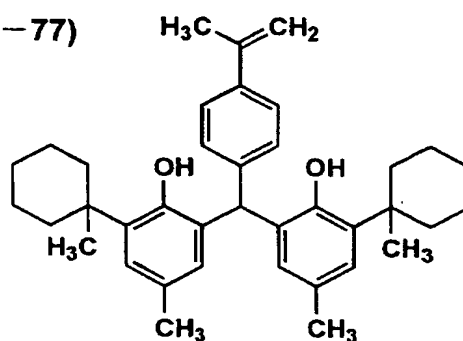
(1-75)



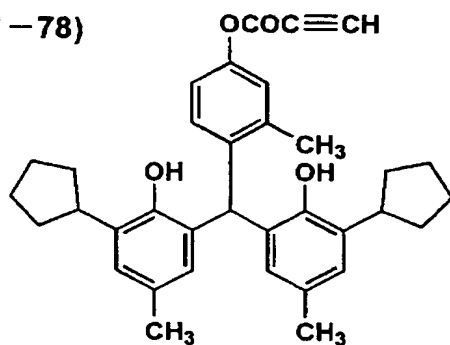
(1-76)



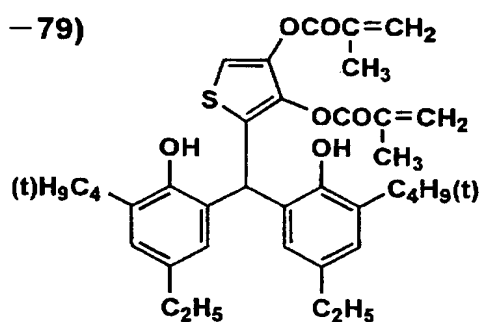
(1-77)



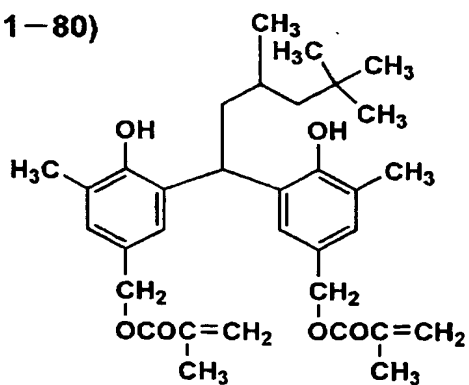
(1-78)



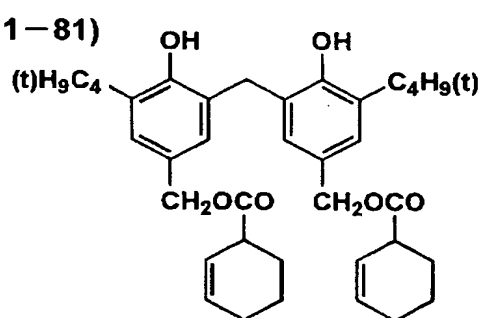
(1-79)



(1-80)



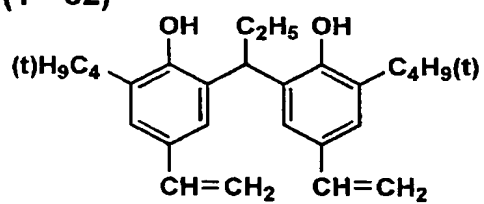
(1-81)



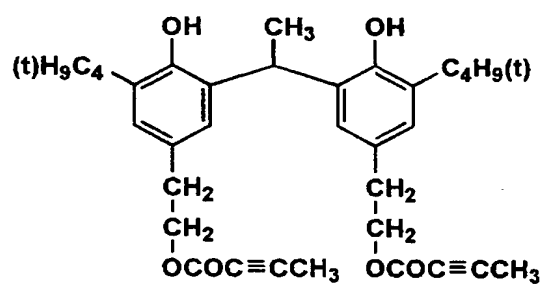
【0141】

【化 30】

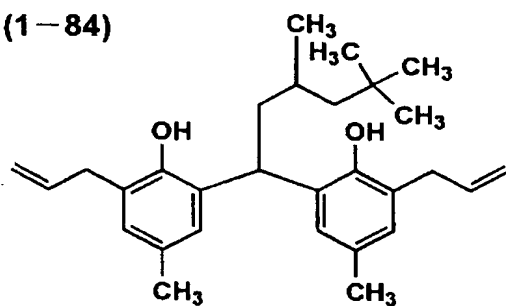
(1-82)



(1-83)

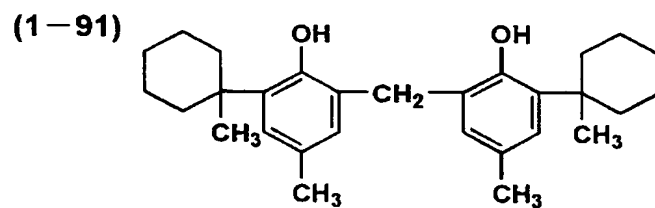
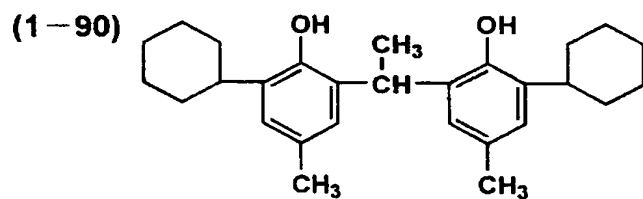
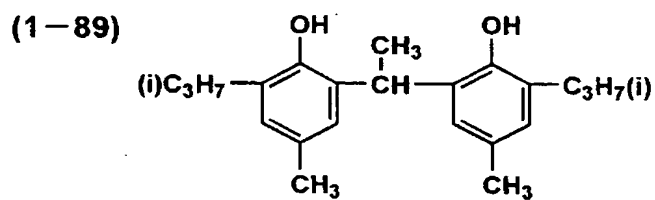
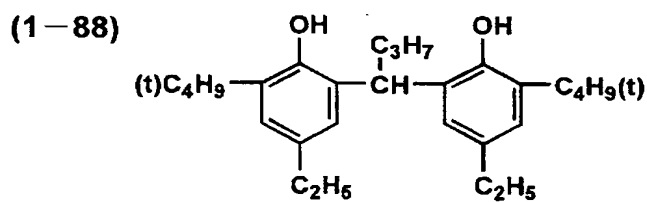
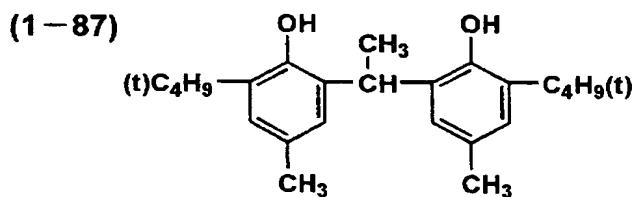
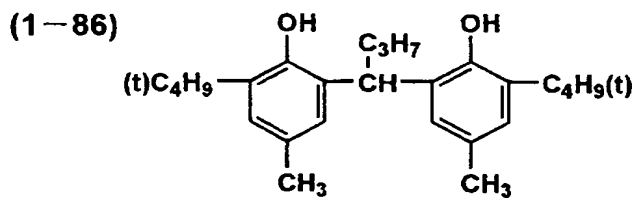
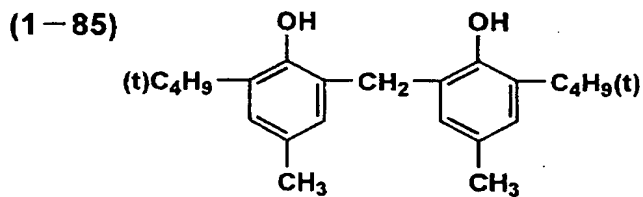


(1-84)



【0142】

【化 31】

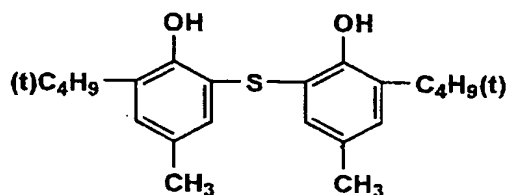


【0143】

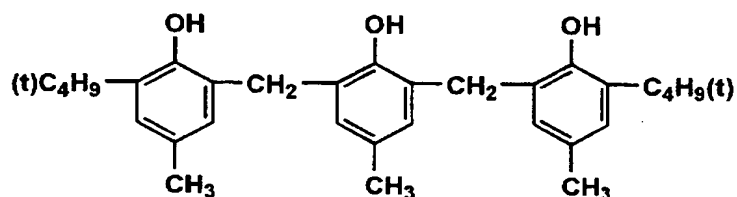


## 【化 3 2】

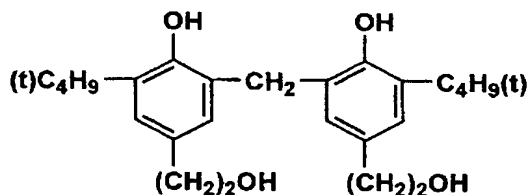
(1-92)



(1-93)



(1-94)



## 【0144】

銀塩光熱写真ドライイメージング材料が含有する還元剤は、有機銀塩を還元して銀画像を形成するものである。本発明の還元剤と併用することができる還元剤としては、例えば、米国特許3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、RD17029及び29963,特開平11-119372号、特開2002-62616号等に記載されている。

## 【0145】

前記一般式(A-1)～(A-5)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当たり $1 \times 10^{-2}$ ～10モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～1.5モルである。

## 【0146】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、特開2001-330918号の

「0069」に記載のものが挙げられる。これらのうち本発明に係る銀塩光熱写真ドライイメージング材料の感光性層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。

#### 【0147】

更に、必要に応じて全バインダーの50質量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は前記感光層の全バインダーの30質量%以下が好ましい。

#### 【0148】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0149】

##### 実施例1

##### 《支持体の作製》

濃度0.170に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚み $175\mu\text{m}$ ）の片方の面に、 $0.5\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液Aを用いて下引層aを、乾燥膜厚が $0.2\mu\text{m}$ になるように塗設した。更に、もう一方の面に同様に $0.5\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液Bを用い、下引層bを、乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように塗設した。その後、複数のロール群からなるフィルム搬送装置を有する熱処理式オーブンの中で、 $130^\circ\text{C}$ にて15分熱処理を行って支持体を作製した。

#### 【0150】

##### （下引塗布液Aの調製）

n-ブチルアクリレート30質量%、t-ブチルアクリレート20質量%、スチレン25質量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート25質量%の共重合体ラテックス液（固形分30質量%）270g、界面活性剤（UL-1）0.6g

及びメチルセルロース 0.5 g を混合した。更に、シリカ粒子（サイロイド 350、富士シリシア社製）1.3 g を水 100 g に添加し、超音波分散機（ALEX Corporation 社製、Ultrasonic Generator、周波数 25 kHz、600 W）にて 30 分間分散処理した分散液を加え、最後に水で 1000 ml に仕上げて、下引塗布液 A とした。

### 【0151】

（下引塗布液 B の調製）

下記コロイド状酸化スズ分散液 37.5 g、n-ブチルアクリレート 20 質量%、t-ブチルアクリレート 30 質量%、スチレン 27 質量% 及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 28 質量% の共重合体ラテックス液（固形分 30%）3.7 g、n-ブチルアクリレート 40 質量%、スチレン 20 質量%、グリシジルメタクリレート 40 質量% の共重合体ラテックス液（固形分 30%）14.8 g と 0.1 g の界面活性剤 UL-1 とを混合し、水で 1000 ml に仕上げて下引塗布液 B とした。

### 【0152】

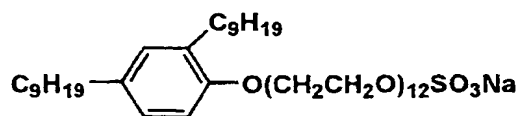
〈コロイド状酸化スズ分散液の調製〉

塩化第 2 スズ水和物 65 g を、水／エタノール混合溶液 2000 ml に溶解して均一溶液を調製した。次いで、これを煮沸し、共沈殿物を得た。生成した沈殿物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて数回水洗した。沈殿物を洗浄した蒸留水中に硝酸銀を滴下し、塩素イオンの反応がないことを確認後、洗浄した沈殿物に蒸留水を添加し、全量を 2000 ml とする。更に、30% アンモニア水を 40 ml 添加し、水溶液を加温して、容量が 470 ml になるまで濃縮してコロイド状酸化スズ分散液を調製した。

### 【0153】

【化 3 3】

UL-1



**【 0 1 5 4 】**

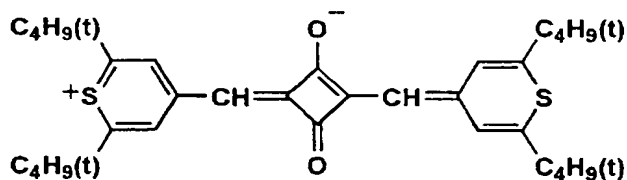
### 《バック面側塗布》

メチルエチルケトン（以下、MEKと略す）830gを攪拌しながら、セルロースアセートブチレート（Eastman Chemical社製、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社製、Vitel PE2200B）4.5gを添加し、溶解した。次いで、溶解した液に、0.30gの赤外染料1を添加し、更にメタノール43.2gに溶解したF系活性剤（旭硝子社製、サーフロンKH40）4.5gとF系活性剤（大日本インク社製、メガファックF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌しバック面側用の塗布液を調製した。

【0 1 5 5】

【化3 4】

## 赤外染料1



【 0 1 5 6 】

このように調製したバック面塗布液を、前記作製した支持体の下引層 a 上に、乾燥膜厚が 3.5  $\mu\text{m}$  になるように押し出しコーターにて塗布、乾燥を行った。

乾燥温度 100℃、露点温度 10℃の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

【0157】

《感光性ハロゲン化銀乳剤の調製》

〔感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製〕

(溶液 A 1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン 88.3 g

化合物 A (10%メタノール水溶液) 10 ml

臭化カリウム 0.32 g

水で 5429 ml に仕上げた

(溶液 B 1)

0.67 mol/L 硝酸銀水溶液 2635 ml

(溶液 C 1)

臭化カリウム 52.73 g

水で 660 ml に仕上げた

(溶液 D 1)

臭化カリウム 158.43 g

$K_3OsCl_6 + K_4[Fe(CN)_6]$  (ドーパント 各々  $2 \times 10^{-5} \text{ mol}$  /  
Ag 相当) 50.0 ml

水で 1982 ml に仕上げた

(溶液 E 1)

0.4 mol/L 臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量

(溶液 F 1)

水酸化カリウム 0.71 g

水で 20 ml に仕上げた

(溶液 G 1)

56%酢酸水溶液 18.0 ml

(溶液 H 1)

無水炭酸ナトリウム 1.72 g

水で 151 ml に仕上げた

化合物 A :  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{17}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$  ( $m+n=5\sim 7$ )

特公昭 58-58288 号に記載の混合攪拌機を用いて、溶液 A 1 に、溶液 B 1 の  $1/4$  量及び溶液 C 1 の全量を温度  $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{pAg } 8.09$  に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。1 分後、溶液 F 1 の全量を添加した。この間  $\text{pAg}$  の調整を、溶液 E 1 を用いて適宜行った。6 分間経過後、 $40^\circ\text{C}$  に昇温し、溶液 B 1 の  $3/4$  量及び溶液 D 1 の全量を、 $\text{pAg } 8.09$  に制御しながら、同時混合法により 14 分 15 秒かけて添加した。5 分間攪拌した後、溶液 G 1 を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分  $2000\text{ ml}$  を残して上澄み液を取り除き、水を  $10\text{ L}$  加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分  $1500\text{ ml}$  を残し、上澄み液を取り除き、更に水を  $10\text{ L}$  加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分  $1500\text{ ml}$  を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 H 1 を加え、 $60^\circ\text{C}$  に昇温し、更に 120 分攪拌した。最後に  $\text{pH}$  が  $5.8$  になるように調整し、銀量 1 モル当たり  $1161\text{ g}$  になるように水を添加し、乳剤を得た。

#### 【0158】

この乳剤は平均粒子サイズ  $0.050\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子サイズの変動係数  $12\%$ 、 $[\eta]$  面比率  $92\%$  の単分散立方体純臭化銀粒子であった。

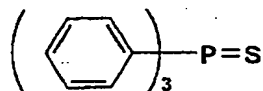
#### 【0159】

次いで、上記乳剤に硫黄増感剤 S-5 ( $0.5\%$  メタノール溶液)  $240\text{ ml}$  を加え、更にこの増感剤の  $1/20$  モル相当の金増感剤 Au-5 を添加し、 $55^\circ\text{C}$  にて 120 分間攪拌して化学増感を施して、感光性ハロゲン化銀乳剤 1 を調製した。

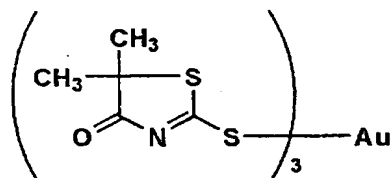
#### 【0160】

## 【化 3 5】

S-5



Au-5



## 【0161】

## 《感光性層塗布液の調製》

(粉末脂肪族カルボン酸銀塩 1 の調製)

4720 ml の純水に、ベヘン酸 130.8 g、アラキジン酸 67.7 g、ステアリン酸 43.6 g 及びパルミチン酸 2.3 g を 80℃ で溶解した。次に 1.5 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し、濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃ に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。該脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 55℃ に保ったまま 20 分間攪拌した後、45.3 g (銀 0.039 モル相当) の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と純水 450 ml を添加し、5 分間攪拌した。

## 【0162】

次に、1 モル/L の硝酸銀溶液 702.6 ml を 2 分間かけて添加し、10 分間攪拌し、脂肪族カルボン酸銀塩分散物を得た。その後、得られた脂肪族カルボン酸銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて脂肪族カルボン酸銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後

、排水の電導度が  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の脂肪族カルボン酸銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（セイシン企業社製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により、含水率が  $0.1\%$  になるまで乾燥して、粉末脂肪族カルボン酸銀塩 1 を得た。脂肪族カルボン酸銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

### 【0163】

（予備分散液 1 の調製）

ポリビニルブチラール樹脂の  $14.57\text{g}$  を、MEK の  $1457\text{g}$  に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら、上記粉末脂肪族カルボン酸銀塩 A を  $500\text{g}$ 、徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 1 を調製した。

### 【0164】

（感光性乳剤分散液 1 の調製）

上記調製した予備分散液 A を、ポンプを用いてミル内滞留時間が  $1.5$  分間となるように、 $0.5\text{mm}$  径のジルコニアビーズ（東レ社製 トレセラム）を内容積の  $80\%$  充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX 型（VMA-GETZMANN 社製）に供給し、ミル周速  $8\text{m}/\text{s}$  にて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液 1 を調製した。

### 【0165】

（安定剤液の調製）

$1.0\text{g}$  の安定剤 1、 $0.31\text{g}$  の酢酸カリウムをメタノール  $4.97\text{g}$  に溶解し安定剤液を調製した。

### 【0166】

（赤外増感色素液 A の調製）

$19.2\text{mg}$  の赤外増感色素 1、 $1.488\text{g}$  の 2-クロロ安息香酸、 $2.779\text{g}$  の安定剤 2 及び  $365\text{mg}$  の 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを、 $31.3\text{ml}$  の MEK に暗所にて溶解し、赤外増感色素液 A を調製した。



## 【0167】

(添加液Aの調製)

チウロニウム塩1の50mgを、メタノール5.0gに溶解して添加液Aを調製した。

## 【0168】

(添加液Bの調製)

ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムの1.0gをMEK9.0gに溶解して添加液Bを調製した。

## 【0169】

(添加液aの調製)

現像剤1を27.98g、本発明の一般式(A)で表される黄色発色性ロイコ染料A-1を0.7g、CA-3で表される本発明のシアンロイコ染料を0.7g、1.54gの4-メチルフタル酸、0.48gの前記赤外染料1をMEK110gに溶解し添加液aとした。

## 【0170】

(添加液bの調製)

56gのカブリ防止剤2、3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し、添加液bとした。

## 【0171】

(添加液cの調製)

ビニル化合物Aの0.5gをMEK39.5gに溶解し添加液cとした。

## 【0172】

(感光性層塗布液1の調製)

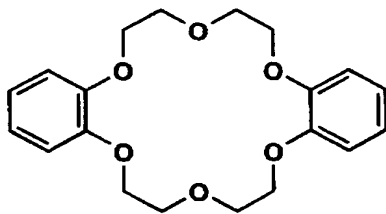
不活性気体雰囲気下(窒素97%)において、前記感光性乳剤分散液1(50g)及びMEK15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、カブリ防止剤1(10%メタノール溶液)390 $\mu$ lを加え、1時間攪拌した。更に、臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494 $\mu$ lを添加して20分攪拌した。続いて、前記安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間攪拌し、6.4gの前記添加液A、0.5gの添

加液Bを順次添加し、この直後に温度を13℃まで降温して更に30分攪拌した。13℃に保温したまま、バインダー樹脂としてブチラール樹脂（Butvar）を13.31g添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9.4質量%MEK溶液）1.084gを添加して15分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、4.27gの添加液b、4.0gの添加液cを順次添加し攪拌することにより感光性層塗布液1を得た。

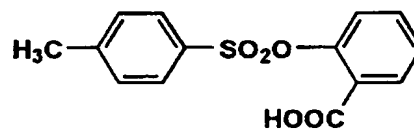
【0173】

## 【化36】

安定剤1



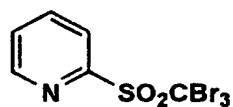
安定剤2



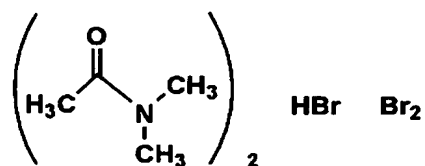
赤外増感色素1



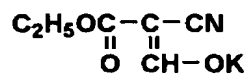
カブリ防止剤2



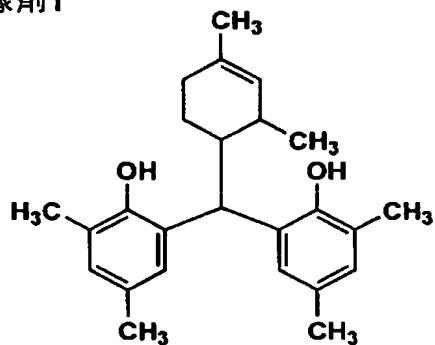
カブリ防止剤1



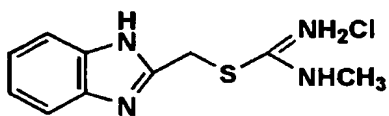
ビニル化合物A



現像剤1



チウロニウム塩1



## 【0174】

《表面保護層塗布液の調製》

MEK 865 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (E a s t

man Chemical 社製、CAB171-15) を 96 g、ポリメチルメ  
タクリル酸 (ローム & ハース 社製、パラロイド A-21) を 4.5 g、ビニルス  
ルホン化合物 (1-1) を 1.5 g、ベンズトリアゾールを 1.0 g、F 系活性  
剤 (旭硝子 社製、サーフロン KH40) を 1.0 g、添加し溶解した。次に下記  
マット剤分散液 30 g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

#### 【0175】

(マット剤分散液の調製)

セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社製、  
7.5 g の CAB171-15) を MEK 42.5 g に溶解し、その中に、炭酸  
カルシウム (Speciality Minerals 社製、Super-Pf  
lex 200) 5 g を添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて 8000 rpm で  
30 min 分散し、マット剤分散液を調製した。

#### 【0176】

《銀塩光熱写真ドライイメージング材料の作製》

(試料 101 の作製)

上記調製した感光性層塗布液 1 と表面保護層塗布液とを、公知のエクストルー  
ジョン型コーターを用いて、前記作製した支持体の下引層 b 上に、同時に重層塗  
布することにより試料 101 を作製した。塗布は、感光性層が塗布銀量 1.5 g  
/m<sup>2</sup>、表面保護層が乾燥膜厚で 2.5 μm になる様にして行った。その後、乾  
燥温度 75℃、露点温度 10℃ の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行った。

#### 【0177】

(本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤 2～5 及び感光性乳剤分散液 2～5 の調製  
)

前記感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、ハライド組成が表 1 に記載の  
組成になるように、溶液 C1 及び溶液 D1 の臭化カリウム、沃化カリウムの溶解  
質量を変更させた以外は全く同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤 2～5 を調製し  
、次いで感光性乳剤分散液 2～5 を調製した。

#### 【0178】

【表 1】

分散乳剤番号	ハロゲン化銀粒子沃素比率 (mol%)	ベヘン酸銀比率mo (mol%)
1	0	50
2	2	50
3	4	50
4	6	50
5	8	50

## 【0179】

(本発明の架橋剤溶液の調製)

表 2 に記載の組合せになるように、本発明の各架橋剤を添加した。尚、添加層はビニルスルホン基を含有する化合物は感光性塗布液に 0.16 g、またイソシアネート基又はカルボジイミド基を含有する化合物は表面保護液に 1.6 g 各々添加した。

## 【0180】

(本発明のシアンロイコ染料溶液の調製)

表 2 に記載の組合せになるように、本発明のシアンロイコ染料を試料 101 作製時と同様に添加液 a に同量溶解させた。

## 【0181】

(試料 102 ~ 114 の作製)

上記試料 101 の作製において、感光性層塗布液 1 中の感光性ハロゲン化銀乳剤、架橋剤、シアンロイコ染料の種類を表 2 に記載のように組み合わせた以外は同様にして、試料 102 ~ 114 を作製した。

## 【0182】

《露光、現像処理及び各特性値の評価》

(露光及び現像処理)

上記のように作製した各試料を 25℃、50%RH (条件 A) に 10 日間保存した後に、各試料の感光性層塗設面側から、高周波重畳にて波長 800 ~ 820

n mの縦マルチモード化された半導体レーザ（1本の最大出力35 mWを2本合波して最大出力70 mWにしたもの）を露光源とした露光機により、レーザ走査による露光を与えた。この際に、試料の露光面と露光レーザ光の角度を75度として画像を形成した。この方法は、当該角度を90度とした場合に比べ、ムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。

### 【0183】

その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、試料の表面保護層とヒートドラム表面が接触するようにして、125℃で15秒熱現像処理した後、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を装置外に搬出した。このときの感光材料供給部から画像露光部までの搬送速度、画像露光部での搬送速度、熱現像部での搬送速度はそれぞれ20 mm/secで行った。また上述の露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

### 【0184】

（感度、カブリ濃度及び最高濃度の測定）

上記のようにして得られた各形成画像を濃度計を用いて濃度測定を行い、横軸－露光量、縦軸－濃度からなる特性曲線を作成した。特性曲線において、相対感度は未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の逆数を感度と定義し、カブリ濃度（最小濃度）及び最高濃度を測定した。なお、相対感度は試料101の感度を100とする相対値で表した。

### 【0185】

（CIE 1976色空間における $u^*$ 、 $v^*$ の測定）

（ $R^2$ 値条件A）

23℃、50%RH（条件A）に10日間保存した各試料を、自動熱現像装置を用いて未露光部、および光学濃度0.5、1.0、1.5を含む4段の現像済みウエッジ試料を作製した。このようにして作製したそれぞれのウエッジ濃度部をCM-3600d（ミノルタ株式会社製）で測定し $u^*$ 、 $v^*$ を算出した。その際の測定条件は光源としてF7光源、視野角を10°として透過測定モードで測定を行った。横軸を $u^*$ 、縦軸を $v^*$ としたグラフ上に測定した $u^*$ 、 $v^*$ をプロットし線形回帰直線を求め重決定 $R^2$ 値条件Aとした。この値は、各濃度における

色調の変化の程度を示した値となり、1.0に近いほど、各濃度における色調に変化が少なく好ましいことを示している。

**【0 1 8 6】**

(生保存)

各試料を 4 0 ℃、8 0 % R H (条件 B) に 1 0 日間保存した後に、上記と同じように露光、現像を施し、この時のカブリを求め、条件 A の時との比率を求めた。

**【0 1 8 7】**

カブリ変化率 = カブリ (条件 B) / カブリ (条件 A) × 1 0 0 (%)

感度変化率 = 感度 (条件 B) / 感度 (条件 A) × 1 0 0 (%)

得られた結果を表 2 に示した。

**【0 1 8 8】**

【表 2】

試料 番号	シアンロイコ 染料	分散乳剤 番号	架橋剤			カブリ	感度	最高 濃度	色調		生保存	
			ビニルスルホン	イソシアネート	カルボジイミド				R <sup>2</sup>	傾き	カブリ 変化率 %	感度 変化率 %
101	CA-3	1	1-1	2-1	3-8	0.19	100	3.15	0.998	0.78	116	89
102	-	1	1-1	2-1	3-8	0.23	85	2.95	0.800	0.50	150	75
103	CA-3	2	1-1	2-1	3-8	0.19	110	3.20	0.999	0.90	110	105
104	CA-3	3	1-1	-	-	0.18	111	3.20	0.998	0.91	109	106
105	CA-3	3	-	2-1	-	0.19	110	3.22	0.998	0.90	110	105
106	CA-3	3	-	N3300	-	0.19	110	3.21	0.998	0.90	110	105
107	CA-3	3	-	-	3-8	0.18	112	3.20	0.998	0.89	111	104
108	CA-3	3	1-1	2-1	3-8	0.18	125	3.30	1.000	1.00	105	95
109	-	3	1-1	2-1	3-8	0.21	90	3.00	0.850	0.65	125	120
110	CA-5	3	1-1	2-1	3-8	0.19	110	3.20	0.999	0.92	110	105
111	CA-8	3	1-1	2-1	3-8	0.18	112	3.22	0.999	0.90	108	104
112	CA-3	4	1-1	2-1	3-8	0.19	110	3.20	0.999	0.90	110	105
113	CA-3	5	1-1	2-1	3-8	0.20	105	3.15	0.998	0.85	115	110
114	-	5	1-1	2-1	3-8	0.22	85	2.90	0.750	0.55	140	130

N3300 : Desmodur N3300 / モーベイ社製の脂肪族イソシアネート

【0189】

試料 102、109、114 から、ハロゲン化銀の沃素含有量が本発明の範囲の場合好ましい傾向が認められるが、本発明のシアンロイコ染料が併用されてい



ないのでその改良効果は低い。また、試料 101、103、112、113 から、本発明のシアンロイコ染料を用い、ハロゲン化銀の沃素含有量が本発明の範囲の場合著しい改良効果が認められる。更に、本発明のシアンロイコ染料を用い、ハロゲン化銀の沃素含有量が本発明の範囲であり、かつ架橋剤を併用した試料は、低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したとき、カブリ濃度と感度の変化も少なく、しかも画像色調に優れていることが分かる。

### 【0190】

#### 実施例 2

(本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤 1 A、1 B、3 B、5 B 及び感光性乳剤分散液 1 A、1 B、3 B、5 B の調製)

前記感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、ハライド組成が表 3 に記載の組成になるように、溶液 C 1 及び溶液 D 1 の臭化カリウム、沃化カリウムの溶解質量を変更させ、及び粉末脂肪族カルボン酸銀塩の調製時に、アラキジン酸、ステアリン酸及びパルミチン酸のモル比率を変更することなく、表 3 に記載されたような組み合わせになるようにした以外は感光性ハロゲン化銀乳剤及び感光性乳剤分散液 1 と全く同様にして本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤 1 A、1 B、3 B、5 B 及び感光性乳剤分散液 1 A、1 B、3 B、5 B を調製した。

### 【0191】

【表 3】

分散乳剤番号	ハロゲン化銀粒子沃素比率 (mol%)	ベヘン酸銀比率mo (mol%)
1	0	50
1 A	0	80
1 B	0	95
3 B	4	95
5 B	8	95

### 【0192】

(本発明の架橋剤溶液の調製)

表 4 に記載の組合せになるように、本発明の各架橋剤を添加した。尚、添加層

はビニルスルホン基を含有する化合物は感光性塗布液に 0. 1 6 g、またイソシアネート基又はカルボジイミド基を含有する化合物は表面保護液に 1. 6 g 各々添加した。

### 【 0 1 9 3 】

(本発明のシアンロイコ染料溶液の調製)

表 4 に記載の組合せになるように、本発明のシアンロイコ染料を試料 1 0 1 作製時と同様に添加液 a に同量溶解させた。

### 【 0 1 9 4 】

(試料 2 0 1 ~ 2 1 9 の作製)

前記実施例 1 において、感光性層塗布液 1 中の感光性ハロゲン化銀乳剤、架橋剤、シアンロイコ染料の種類を表 4 に記載のように組み合わせた以外は同様にして、試料 2 0 1 ~ 2 1 9 を作製した。

### 【 0 1 9 5 】

露光、現像処理及び各特性値の評価は、実施例 1 と全く同様に行った。結果を表 4 に示した。

### 【 0 1 9 6 】

【表 4】

試料 番号	シアンロイコ 染料	分散乳剤 番号	架橋剤			カブリ	感度	最高 濃度	色調		生保存	
			ビニルスルホン	イソシアネート	カルボジミド				R <sup>2</sup>	傾き	カブリ 変化率 %	感度 変化率 %
201	-	1	1-1	2-1	3-8	0.23	85	2.95	0.800	0.50	150	75
202	CA-3	1	1-1	2-1	3-8	0.20	115	3.15	0.998	0.81	115	90
203	-	1A	1-1	2-1	3-8	0.22	105	3.00	0.850	0.59	140	80
204	CA-3	1A	1-1	2-1	3-8	0.19	125	3.20	0.998	0.90	112	95
205	-	1B	1-1	2-1	3-8	0.22	105	3.00	0.850	0.60	140	80
206	CA-3	1B	1-1	2-1	3-8	0.19	125	3.20	0.998	0.91	110	95
207	-	3B	1-1	2-1	3-8	0.22	105	3.00	0.850	0.60	140	80
208	CA-3	3B	1-1	2-1	3-8	0.18	136	3.35	1.000	1.00	105	105
209	CA-3	3B	1-6	2-1	3-8	0.19	135	3.35	1.000	0.95	107	105
210	CA-3	3B	1-1	N3300	3-8	0.18	135	3.35	1.000	0.95	108	104
211	CA-3	3B	1-1	2-1	3-15	0.18	134	3.35	1.000	0.94	107	105
212	-	5B	1-1	2-1	3-8	0.22	105	3.00	0.850	0.60	135	80
213	CA-3	5B	1-1	2-1	3-8	0.19	125	3.20	0.998	0.90	108	90
214	CA-5	3B	1-1	2-1	3-8	0.18	135	3.35	1.000	1.00	105	105
215	CA-8	3B	1-1	2-1	3-8	0.18	133	3.35	1.000	0.99	105	105
216	CA-3	3B	1-1	-	-	0.19	135	3.35	0.999	0.95	112	110
217	CA-3	3B	-	2-1	-	0.18	135	3.35	0.999	0.94	113	109
218	CA-3	3B	-	N3300	-	0.18	136	3.35	0.999	0.95	112	110
219	CA-3	3B	-	-	3-8	0.18	135	3.35	0.999	0.95	113	110

N3300: Desmodur N3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート

【0197】

試料 201～206 から、脂肪族カルボン酸銀塩中のベヘン酸銀塩の比率が高まっても改良度は小さいが、本発明のシアンロイコ染料を併用すると、その改良

効果は大きい。また、試料 2 0 1 ~ 2 0 6 と試料 2 0 7 ~ 2 1 9 から、ハロゲン化銀の沃素含有量が本発明の範囲の場合特に好ましいことが分かる。更に、請求項 1、2 及び 3 を全て満足した試料は、低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したとき、カブリ濃度と感度の変化も少なく、しかも画像色調に優れていることが分かる。

### 【 0 1 9 8 】

#### 【発明の効果】

本発明により、低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したとき、カブリ濃度と感度の変化も少なく、しかも画像色調に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低カブリ、高感度で最高濃度が高く、かつ長期間保存したとき、カブリ濃度と感度の変化も少なく、しかも画像色調に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀塩光熱写真ドライイメージング材料はシアン発色性ロイコ染料を含有し、かつ該感光性ハロゲン化銀粒子の平均沃素含有量が2.0モル%以上6.0モル%以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 6 6 1 5
受付番号	5 0 2 0 1 8 5 9 1 8 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 0 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年12月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 6 6 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社